Tome 49 N° 1 Janvier 1952

Revue mensuelle

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

SOMMAIRE

Pages

Stéphane Robin. — Étude de la perturbation des raies spectrales par la pression jusqu'à 1.200 kg/cm² 1

B. Pullman, M[me] A. Pullman, G. Berthier et *M[lle] J. Pontis.* — Les pléiadiènes 20

B. Pullman, M[me] A. Pullman, E. D. Bergmann, G. Berthier, E. Fischer, Y. Hirshberg et *M[lle] J. Pontis.* — Les dibenzopentalènes 24

P. C. Capron et *E. Crèvecœur.* — Différence dans la rétention des isomères nucléaires du ^{80}Br à la suite de la capture radiative des neutrons thermiques et de résonance 29

G. Desseigne et *Ch. Belliot.* — Étude de l'ébullition à pression atmosphérique des mélanges binaires nitrométhane-alcool méthylique 46

Guy Nief. — Fuite moléculaire pour spectromètre de masse 49

Réunion de la Société de Chimie-Physique des 8, 9, 10 mai 1951. — Deuxième partie .... C 43

PUBLICATION DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Direction, Administration

École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris

Revue publiée avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

Publication mensuelle à partir de Janvier 1952 (10 livraisons par an).

PRIX DE L'ABONNEMENT 1952

(Frais d'envoi compris)

France .... 4.000 francs
Étranger .... 5.000 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique :

(Cotisation et frais d'envoi compris)

France .... 3.000 francs
Étranger .... 4.000 francs

Librairies :

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 4.000 pour la France et Frs : 5.000 pour l'Étranger.

Rédaction :

M. G. KERSAINT, École Normale Supérieure, 45, rue d'Ulm, Paris, 5e. Tél. : ODÉ. 81-95.

Règlements :

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e. Compte chèques postaux, Paris, N° 61-31.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908)

Admission. — Pour être membre de la Société, il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Cotisation. — La cotisation annuelle est fixée à 1.000 francs. Elle donne droit à la réception des procès-verbaux des séances.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique.

École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e

Compte chèques postaux 61-31.

Agent exclusif pour les U. S. A. et le Canada :

STECHERT-HAFNER Inc., 31 East 10th Street, NEW-YORK 3. N. Y.

ETUDE DE LA PERTURBATION DES RAIES SPECTRALES PAR LA PRESSION JUSQU'A 1200 Kg/cm² (*)

par Stéphane ROBIN,
Laboratoire de Physique-Enseignement,
Faculté des Sciences de Paris
et Laboratoire des Hautes Pressions, Bellevue.

Manuscrit reçu le 18-7-1951

SOMMAIRE

Nous avons mesuré le déplacement de deux bandes d'absorption du phénanthrène dans l'ultra-violet moyen, des raies de résonance du mercure, du sodium et du xénon, et des raies 4044 et 4047 Å du potassium. Nous avons surtout utilisé l'argon comme gaz perturbateur, mais aussi l'azote et l'hydrogène. Dans le cas de la raie D du sodium, les deux raies fusionnent vers 40 atmosphères, mais nous avons pu mesurer des profils de la bande formée par la fusion de ces deux raies jusqu'à 1.000 atmosphères. Avec le phénanthrène, le mercure et les métaux alcalins, les déplacements observés sont vers les grandes longueurs d'onde ; aux fortes pressions, ces déplacements ne sont pas quadratiques en fonction de la densité relative du gaz comprimé, mais se rapprochent plutôt d'une loi linéaire. Avec le xénon perturbé par l'argon, le déplacement est vers les courtes longueurs d'onde et est plus rapide que s'il était quadratique, en fonction de la densité relative. Une explication de l'ensemble de ces observations semble pouvoir être donnée en faisant appel aux forces répulsives.

D'autres part, il apparaît du côté des courtes longueurs d'ondes de certaines raies perturbées, une bande d'absorption dont l'intensité relative, par rapport à la raie principale, croît avec la pression ; ce phénomène est particulièrement intense avec le mercure, mais il existe aussi pour les raies D du sodium. Ce phénomène est en désaccord avec la théorie de CH'EN, mais peut être expliqué par celles de KUHN, OLDENBERG et PRESTON.

INTRODUCTION

L'étude des spectres du phénanthrène en solution dans différents gaz comprimés nous a permis de mettre en évidence un déplacement de ses bandes d'absorption. Ce déplacement ne nous a pas semblé conforme aux théories existantes. Peu de mesures ayant été faites pour permettre de vérifier celles-ci, nous avons essayé de voir comment se déplacent les raies d'absorption de quelques corps de structure plus simple que le phénanthrène comme le mercure, le xénon et les métaux alcalins. De telles mesures peuvent présenter un intérêt théorique important. Rappelons que de la mesure de la déformation, du déplacement et de la variation d'intensité des raies spectrales, on peut tirer des renseignements sur la nature des forces intra ou intermoléculaires et calculer, par exemple, la constante des forces d'attraction de VAN DER WAALS.

(*) Ce troisième article fait partie, avec les deux précédents, d'une thèse présentée devant la Faculté des Sciences de Paris, le 17 mai 1951. Les deux articles précédents sont parus dans les numéros de septembre-octobre et novembre-décembre 1951. La bibliographie correspond aux trois articles.

CHAPITRE PREMIER

RAPPEL DES DONNÉES THÉORIQUES ET DES RÉSULTATS ANTÉRIEURS

I. — *Définitions* (*).

La meilleure méthode pour caractériser une raie spectrale déformée est de donner la répartition d'intensité I (ν) dans cette raie. En portant I (ν) en fonction de ($\nu - \nu_0$), ν_0 étant la position initiale du maximum de la raie non déformée, on obtient à la fois le profil de la raie et le déplacement de son maximum. Pour que I (ν) soit indépendant de l'épaisseur de la couche absorbante ou émettrice, on le rapporte à une couche infiniment mince d'atomes. Dans les exposés théoriques, on a généralement l'habitude de choisir les constantes de proportionnalité de telle sorte que l'intensité totale de la raie soit égale à 1 :

$$\int_0^\infty I(\nu)\, d\nu = 1$$

La demi-largeur γ de la raie est définie par l'équation :

$$I\left(\nu_m \pm \frac{1}{2}\gamma\right) = \frac{1}{2} I(\nu_m)$$

(*) Nous désignerons les fréquences par ν' et les nombres d'ondes par $\nu = \nu'/c$.

où ν_m correspond au maximum de la raie. Dans le cas particulier de l'absorption, la quantité I (ν) est proportionnelle au coefficient d'absorption ε et pratiquement la détermination du profil de la raie $I(\nu) = f_1(\nu - \nu_0)$ se fera en mesurant $\varepsilon = f_2(\nu - \nu_0)$.

En ce qui concerne l'asymétrie, nous conviendrons de dire qu'il y a, par exemple, asymétrie vers le rouge, lorsque la raie sera plus dégradée vers le rouge et plus abrupte vers le violet. Plusieurs définitions ont été proposées pour caractériser numériquement l'asymétrie, mais les quantités qu'elles représentent n'interviennent pas directement dans les exposés théoriques et d'ailleurs, elles ne donnent jamais autant d'informations que la connaissance du contour exact. Nous n'aurons pas à les employer.

II. — *Causes produisant un élargissement des raies spectrales* (74) (26, p. 232).

A) Elargissement indépendant de la densité du gaz.

1° *Largeur naturelle des raies.*

En théorie classique, on considère l'atome émetteur comme un oscillateur émettant une fréquence ν'_0. Par suite de l'émission, l'amplitude des oscillations s'amortit avec le temps et la radiation n'est plus monochromatique. En mécanique quantique, la largeur naturelle des raies résulte du fait que chacun des deux niveaux d'énergie E_1 et E_2 entre lesquels se produit la transition n'est pas infiniment étroit mais a une largeur finie ΔE_1 et ΔE_2.

2° *Elargissement par effet Doppler.*

Il provient du fait que les particules émettrices ou absorbantes sont en mouvement constant par suite de l'agitation thermique. En absorption par exemple, supposons qu'une particule soit animée de la vitesse v_x dans le sens de propagation de la lumière incidente et qu'elle absorbe au repos la fréquence ν'_0, du fait de son mouvement, elle absorbera la fréquence :

$$\nu' = \nu'_0 \left(1 - \frac{v_x}{c}\right)$$

Par suite de la diversité des vitesses v_x, on a tout un intervalle de fréquences $\Delta\nu'$ absorbé.

B) Elargissement des raies spectrales sous l'influence de la pression.

1° *Elargissement dû aux forces de Van der Waals.*

Il est dû aux perturbations apportées par les molécules ou atomes étrangers qui altèrent l'arrangement des niveaux d'énergie de la particule optiquement active d'une manière continue dans le temps. Les niveaux d'énergie les plus élevés seront en général les plus déformés, d'où un net changement dans les différences d'énergie, c'est-à-dire les fréquences d'absorption. Si les particules perturbatrices sont neutres, les interactions se calculent en introduisant les forces de Van der Waals. On a proposé plusieurs interprétations de ces forces (Debye, Keesom, London) ; celles qui sont à considérer ici sont les « forces de dispersion » de London [(16, p. 121) (86) par exemple]. Le calcul conduit à une énergie d'interaction attractive :

$$\varepsilon = -\frac{3}{4}\,\frac{h c \nu_0 \alpha^2}{r^6} = -\frac{C}{r^6}$$

C'est sous cette forme que s'introduisent les forces de Van der Waals dans les théories que nous allons rappeler plus loin. Ces forces sont additives ; les potentiels d'interaction des diverses molécules (ou atomes) s'ajoutent.

2° *Résonance entre atomes identiques.*

Si nous considérons deux atomes identiques dans leur état fondamental, les forces précédentes vont jouer avec leur potentiel en $1/r^6$. Mais si l'un des atomes est excité, il pourra y avoir échange permanent d'un quantum lumineux entre les deux atomes (puisqu'ils sont identiques). Le raisonnement introduit alors un terme en $1/r^3$ dans l'énergie d'interaction ; en général, on peut négliger alors le terme en $1/r^6$ devant le terme en $1/r^3$ et

$$\varepsilon = \pm \frac{K}{r^3}$$

Ces forces étant attribuées à un échange continuel d'un quantum lumineux entre deux atomes (on dit qu'il y a résonance optique), sont appelées forces de résonance. Elles ne sont pas additives, ce qui rend très difficile le calcul dans le cas de hautes pressions où l'atome devient le centre d'une perturbation continue de la part de ses voisins. A basse pression où les particules peuvent être considérées comme très distantes, le problème a pu être abordé par la théorie des chocs (voir paragraphe III). On trouve alors un élargissement proportionnel au nombre de particules par cm^3 (Furssow et Wlassow (33)).

3° *Elargissement dû à des particules électriquement chargées.*

Si les particules perturbatrices sont des ions ou des électrons par exemple, les niveaux d'énergie sont déformés par le champ électrique créé par ces particules et l'effet est à rapprocher de l'effet Stark quadratique :

$$\varepsilon = \frac{C}{r^4}.$$

Ces trois derniers effets d'élargissement dépendant de la pression présentent un caractère commun : la fréquence de l'atome émetteur est perturbée par des influences externes qui varient avec le temps. Au point de vue théorique, le problème pourra être traité à basse pression d'une manière analogue, le potentiel des forces agissant entre les particules étant différent dans chaque cas (proportionnel à $1/r^3$ pour les forces de résonance, à $1/r^6$ pour les forces de Van der Waals, à $1/r^4$ dans le cas des particules chargées).

Si toutes ces causes d'élargissement étaient du même ordre de grandeur, le problème de l'élargissement final devrait tenir compte de chacune d'elles. En réalité, les élargissements indépendants de la pression (par amortissement et par effet Doppler) deviennent en général négligeables dès que la pression dépasse quelques centimètres de mercure. Dans le cas de l'élargissement par résonance, dont le potentiel est en $1/r^3$, les forces de Van der Waals deviennent négligeables car leur potentiel est seulement en $1/r^6$.

De même, lorsqu'on voudra étudier l'élargissement dû aux perturbateurs étrangers, on s'arrangera généralement pour que le nombre de ces perturbateurs entourant la particule optiquement active soit très grand par rapport au nombre de ces particules de sorte que l'élargissement par résonance puisse être négligé.

Il ne peut être question de présenter ici tous les travaux expérimentaux et théoriques qui ont été effectués dans ce domaine de l'étude du profil et du déplacement des raies spectrales. Nous renvoyons pour plus de détails, aux articles de Margenau et Watson ([74]) et à l'ouvrage de Finkelnburg ([26]). Nous donnerons seulement quelques précisions sur l'élargissement dû aux forces de Van der Waals qui nous intéresse plus directement.

III. — *Théories de l'élargissement des raies spectrales par pression d'un gaz étranger* ([74]) ([26], p. 232).

1° *La théorie des chocs.*

Elle fut développée principalement par Lorentz([66]) et Weisskopf ([111]) ([112]). Dans sa théorie classique, Lorentz supposait qu'un atome émet une fréquence unique ν'_0 durant le temps T qui sépare deux chocs. La collision arrête la radiation, l'énergie de vibration étant transformée en énergie cinétique. Le temps T est variable suivant les lois de la probabilité. Le calcul de Lorentz conduit à une demi-largeur de la raie spectrale proportionnelle à la densité relative du gaz. Mais on en déduit que l'intensité totale de la raie doit diminuer avec l'élargissement, ce qui n'a été observé que dans un petit nombre de cas.

Lenz ([62]) et Kallmann et London ([48]) et Weisskopf ([111]) améliorent la théorie en considérant que la radiation ne s'arrête pas au moment du choc, mais change seulement de phase lors de l'approche des particules perturbatrices. Cette variation de phase est reliée à la variation de fréquence qui accompagne le rapprochement des particules distantes de r par :

$$\Delta \varphi = c \int_0^{\infty} \Delta \nu (r)\, dt$$

On parle alors de « choc optique » lorsque cette variation de phase est de l'ordre de 1. Mais la variation de fréquence $c\,\Delta\nu(r)$ est reliée à la variation d'énergie $\Delta E(r)$ par la relation :

$$\Delta E (r) = h c \Delta \nu (r)$$

Dans le cas de perturbateurs étrangers, ce sont les forces de Van der Waals qui interviennent et

$$c\ \Delta \nu = \frac{b}{r^6}$$

Le calcul conduit, avec ces hypothèses, pour une raie spectrale, à la demi-largeur :

$$\gamma \simeq 2,2\ \frac{b^{2/5}\ \bar{v}^{3/5}}{c}\ N\ cm^{-1} \qquad (1)$$

$\bar{v}$ = vitesse moyenne des particules ;
N = nombre de particules par cm^3.

L'élargissement est encore proportionnel à la densité relative du gaz. Cette théorie fut améliorée récemment par Van Vleck et Weisskopf ([106]) puis Van Vleck et Margenau ([107]).

2° *La théorie statistique.*

Dans les cas des fortes densités gazeuses, les théories précédentes perdent leur sens car la fréquence des chocs est telle que l'on ne peut plus considérer le rayonnement de l'atome entre deux chocs. Cet atome émetteur devient le centre d'une perturbation continue. On suppose que les déformations de ses niveaux d'énergie par les particules perturbatrices sont très lentes par rapport aux transitions électroniques. L'atome émettra alors la fréquence :

$$\nu' = \nu'_0 + \frac{1}{h} (\Delta E_2 - \Delta E_1)$$

ν'_0 étant la fréquence de l'atome non perturbé, ΔE_1 et ΔE_2 les énergies potentielles dues à la perturbation des états normal et excité causée par l'influence des particules extérieures. Si ces particules sont différentes de l'atome émetteur, ces énergies potentielles dérivent des forces de Van der Waals et la contribution d'une particule située à la distance r sera de la forme $\Delta E = -\frac{Ch}{r^6}$.

En général, les niveaux plus élevés sont plus perturbés et $C_2 > C_1$. Si l'on a *n* particules situées à des distances variables r_i de l'atome, la fréquence sera donnée par :

$$\nu' = \nu'_0 + b \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{r_i^6} \qquad (b = - C_2 + C_1)$$

car ces perturbations sont additives.

Partant de ces hypothèses, KUHN et LONDON [58] [56] et MARGENAU [72] calculent la répartition d'intensités dans la raie élargie.

D'après MARGENAU,

$$I(\nu) = kc^{-3/2} (\nu_0 - \nu)^{-3/2} e^{\frac{-\pi k^2}{c(\nu_0 - \nu)}}$$

avec $$k = \frac{2}{3} \pi \sqrt{-b} \; N$$

(La formule n'est valable que pour $\nu_0 - \nu > 0$; pour $\nu_0 - \nu < 0$, $I(\nu) = 0$) ; ce qui donne pour la demi-largeur :

$$\gamma \cong 0{,}8 \frac{\pi^3}{c} |b| \; N^2 \; cm^{-1}$$

et pour le déplacement du maximum :

$$\nu_0 - \nu = \frac{(\frac{2}{3}\pi)^3}{c} |b| \; N^2$$

N = nombre de particules par cm^3, (donc proportionnel à la densité relative du gaz).

3° *Cas général.*

En réalité, ces deux théories qui semblent s'appliquer dans des cas extrêmes, ne sont pas sans liaison entre elles. MARGENAU et WATSON [74] considèrent qu'elles sont toujours valables simultanément, mais que la théorie des chocs prédomine aux basses pressions et la théorie statistique aux fortes pressions. On peut d'ailleurs prévoir approximativement la densité limite de prédominance des deux théories en égalant les demi-largeurs prévues par chacune d'elles ; c'est ainsi que dans le cas du mercure, MARGENAU et WATSON [74] prévoient ce passage pour une densité relative du gaz perturbateur d'environ 50.

D'autres théoriciens ont donné des solutions plus générales du problème de l'élargissement des raies spectrales et retrouvent comme cas particuliers des formules analogues à celles données par les deux théories précédentes. Tels sont les calculs de LINDHOLM [65], de FOLEY [27] et de HOLSTEIN [42] basés sur l'analyse de FOURIER. JABLONSKI [47] a établi une théorie différente très apparentée à celle de la distribution d'intensité dans les spectres moléculaires ; il retrouve ainsi la formule de KUHN [56] et d'après FOLEY [27], ses calculs conduisent encore dans des cas particuliers aux résultats de LORENTZ et de MARGENAU.

Toutes ces théories ne sont pas d'accord sur la valeur numérique théorique de la largeur des raies spectrales, mais elles semblent unanimes à admettre que la demi-largeur et le déplacement sont proportionnels à la densité relative du gaz à basse pression et au carré de cette densité à haute pression. Notons que tout ceci n'est valable que pour les raies de résonance de l'atome ; pour les plus hauts membres des séries spectrales des métaux alcalins, l'atome, dans son état excité, embrasse des centaines de perturbateurs. Par exemple, pour un atome de métal alcalin fortement excité, si le nombre quantique principal est égal à 30, le rayon de l'orbite de Bohr de l'électron optique est 500 Å et correspond à une sphère qui, à la pression atmosphérique, contient environ 13.000 atomes étrangers [74]. Il est évident que les interactions sont totalement différentes. Nous noterons seulement que FERMI [24] a proposé une théorie applicable à ce cas et dans laquelle il tient compte :

a) du fait que le noyau de l'atome polarise tous les atomes étrangers situés dans l'orbite de l'électron de valence ;

b) du fait que l'électron de valence, dans ses rencontres avec les atomes étrangers, gagne ou perd de l'énergie. Cela le conduit, en supposant l'additivité des deux phénomènes, à un déplacement :

$$\nu_0 - \nu = - \frac{10 \, e^2 \, \alpha}{hc} N^{\frac{4}{3}} \pm \frac{ha}{2\pi \, cm} N$$

α = polarisabilité des perturbateurs.
a = rayon de choc des électrons dans le gaz étranger.

IV. — EXAMEN RAPIDE DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ANTÉRIEURS OBTENUS EN ABSORPTION AVEC DES PERTURBATEURS ÉTRANGERS.

La déformation et le déplacement des raies spectrales, principalement vers les grandes longueurs d'onde, sous l'effet de la pression, est connu depuis longtemps. Dès 1896, HUMPHREYS et MOHLER [45], en émission, notent l'asymétrie et le déplacement des raies d'arcs de nombreux éléments en présence d'air comprimé jusqu'à 14 atmosphères. Cependant, l'étude quantitative de la distribution d'intensité dans les raies spectrales élargies par la pression d'un gaz étranger ne semble remonter qu'à 1913 où FUCHTBAUER et HOFFMANN [32] mesurent par photométrie photographique, le contour des raies d'absorption du césium élargies par une pression d'azote (jusqu'à 236 cm de mercure). Un grand nombre de recherches faites principalement sur le mercure et les métaux

alcalins ont montré que l'élargissement et le déplacement des raies à basse pression est proportionnel à la densité relative du gaz perturbateur [74]. Notons, en absorption, celles de FUCHTBAUER, JOOS et DINKELACKER [31] qui ont observé cette dépendance linéaire pour la raie 2537 Å du mercure avec différents gaz comprimés jusqu'à 50 atmosphères. MARGENAU et WATSON [73] ont fait les mêmes observations sur les raies D du sodium perturbées par l'hydrogène, l'azote et l'argon comprimés jusqu'à 17 atmosphères ; leurs mesures ont été reprises par KLEMAN et LINDHOLM [49] avec plus de précision, mais sur une moins grande échelle de pression.

Dans le cas des raies du potassium élargies par pression d'azote, WATSON et MARGENAU [110] observent qu'au-delà d'une densité relative de 10, le déplacement et l'élargissement croissent plus vite que ne le prévoit la loi linéaire. Cependant leurs mesures manquent de précision ; elles sont reprises jusqu'à 40 atmosphères par HULL [43] dont les mesures confirment l'existence de cette courbure significative de la prédominance de l'élargissement prévu par la théorie statistique. HULL [44] entreprit également de mesurer l'effet de la température sur l'élargissement et le déplacement de la raie de résonance du potassium en présence d'azote comprimé jusqu'à 15 atmosphères. Il constata que cet effet, d'ailleurs faible par rapport à celui de la pression, existe à basse pression, mais décroît lorsque la pression croît pour disparaître vers une densité relative de 10. Ce résultat est bien conforme aux théories que nous avons exposées. Des mesures analogues à celles de WATSON et MARGENAU sur le potassium ont été faites par NY et CH'EN [89] sur le second doublet de la série principale du rubidium déformé par des pressions de gaz rares (argon, néon, hélium) atteignant 13 atmosphères.

A notre connaissance, la plupart des travaux ont été faits à des pressions suffisamment basses pour que la théorie des chocs reste valable. La prédominance de la théorie statistique semble avoir été rarement observée et seulement à sa limite inférieure. Il semble donc d'un intérêt tout particulier de faire des mesures à plus haute pression pour vérifier les théories précédemment exposées et voir la limite de validité de la théorie statistique. Tel est le but des travaux exposés dans le prochain chapitre.

CHAPITRE II

MESURE DU DÉPLACEMENT ET DE L'ÉLARGISSEMENT DES BANDES ET RAIES SPECTRALES DE QUELQUES CORPS SOUS L'EFFET DE LA PRESSION

I. — DÉPLACEMENT DES BANDES D'ABSORPTION ULTRA-VIOLETTES DU PHÉNANTHRÈNE.

Ce déplacement a été mesuré occasionnellement sur les spectres mêmes qui nous ont servi à faire des mesures de dissolution. Les résultats sont représentés figure 36 pour deux bandes aux environs de

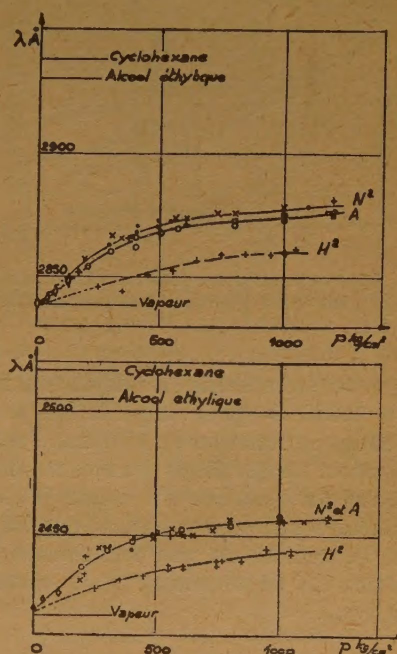


Fig. 36. — Déplacement de deux bandes d'absorption du phénanthrène dans quelques gaz comprimés.

● N^2 0° C
× N^2 17° C
+ N^2 60° C
◊ N^2 70° C
○ Ar 19° C
□ Ar 0° C

λ = 2.450 et λ = 2.850 Å. Les gaz perturbateurs sont l'azote, l'argon et l'hydrogène. Les sommets des bandes étant peu aigus, la précision est seulement de ± 4 Å. Nous avons fait des mesures à 0,17, 50 et 70° C ; aucun effet de la température n'a pu

être mis en évidence. Nous avons porté, à titre d'indication, sur la même figure, l'emplacement des bandes correspondantes dans le cyclohexane et l'alcool éthylique. (Une note de MADDAMS et SCHNURMANN ([70]) peut permettre d'effectuer également la comparaison avec la position de ces bandes dans l'isooctane, le chloroforme et le benzène).

Nous n'avons pas pu mesurer l'élargissement, par suite de la difficulté de connaître la base de ces bandes qui se superposent à une absorption continue. Toutefois, si cet élargissement existe, il est certainement très faible lorsqu'on passe de 1 à 1.000 atmosphères.

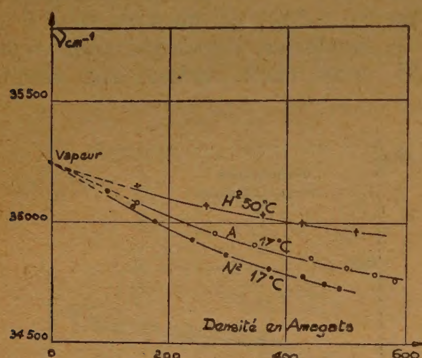


Fig. 37. — Déplacement d'une bande d'absorption du phénanthrène dans quelques gaz comprimés.

La figure 37 représente le déplacement de la bande λ # 2.850 Å pour laquelle on a porté le nombre d'ondes en fonction de la densité relative du gaz compresseur. La précision des mesures ne permet pas de mettre en évidence s'il existe d'abord une variation linéaire puis une variation quadratique en fonction de la densité du gaz perturbateur, mais à haute pression le déplacement n'est certainement pas quadratique.

II. — DÉPLACEMENT DE LA RAIE $\lambda = 2.537$ Å DU MERCURE.

Une goutte de mercure très pur était placée par distillation sous vide dans une cuve de 4 cm de longueur environ en quartz. L'intérieur de cette cuve pouvait communiquer avec l'extérieur seulement par un capillaire assez long, enroulé autour d'elle et destiné à empêcher la sortie du mercure susceptible de se déposer sur les fenêtres. Cette cuve préalablement remplie d'argon était placée dans la bombe d'où l'air était chassé avant fermeture par un balayage d'argon. Une température de 90° C s'est révélée suffisante pour que la raie du mercure soit très nette sans que son maximum soit totalement absorbé. La figure 38 représente le déplacement de la raie 2537 Å en fonction de la densité relative de l'argon à 90° C. Cette densité relative a été calculée

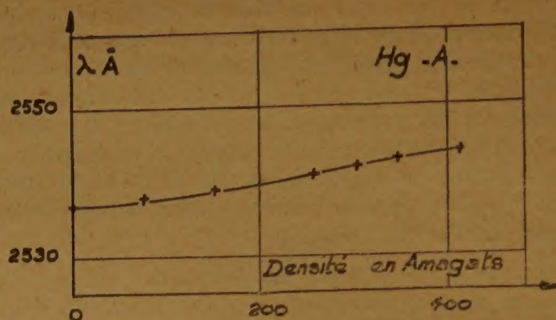


Fig. 38. — Déplacement de la raie 2537 Å du mercure sous pression d'argon.

d'après les résultats de MICHELS, HU-WIJKER et Hk. WIJKER ([81]). La dispersion de notre spectrographe étant faible (40 Å au mm), la précision est seulement de ± 1 Å. La mesure de l'élargissement de la raie est rendue impossible par l'apparition d'une bande à environ 11 Å du maximum, du côté des courtes longueurs d'onde. Dans les conditions de l'expérience, cette bande est déjà visible à 20 kg/cm² et son intensité dépasse rapidement celle de la raie

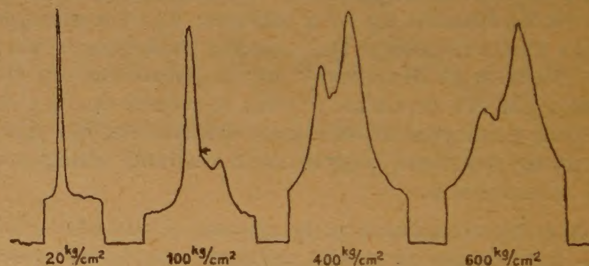


Fig. 39. — Apparition et développement d'une bande d'absorption du côté ultra-violet de la raie 2537 Å du mercure, sous pression d'argon.

du mercure. La figure 39 représente quatre enregistrements microphotométriques de cette raie illustrant le phénomène (la sensibilité n'est pas la même pour chacune des courbes, mais le grandissement est le même). Cette bande est probablement celle qui fut déjà observée avec une intensité très faible par rapport à la raie 2537 Å en absorption et en fluorescence par OLDENBERG ([90]), puis par d'autres chercheurs, notamment PRESTON ([97]) et KUHN ([57]). D'après ces auteurs, la raie 2537 Å du mercure en présence d'argon serait en effet accompagnée du côté des courtes longueurs d'onde de deux bandes

diffuses à environ 2526 et 2532 Å et du côté des grandes longueurs d'onde de quelques bandes de vibration. La faible dispersion de notre spectrographe ne nous a pas permis de mettre en évidence les raies de vibration attribuées aux molécules de Van der Waals Hg-A ; d'ailleurs ces raies doivent être très fortement élargies par la pression et noyées dans une absorption continue. La bande 2532 Å signalée par les auteurs ci-dessus est moins intense que la bande 2526 Å ; elle est englobée par l'élargissement de ses voisines lorsque la pression croît ; on observe cependant sur les enregistrements microphotométriques, un faible maximum qui pourrait peut-être être attribué à cette bande. Aux faibles pressions (de l'ordre de quelques centimètres de mercure), d'après Preston ([97]), la position des deux bandes est indépendante de la pression, mais leur intensité croît avec celle-ci. Aux fortes pressions, d'après nos mesures, la bande observée aux environs de 2526 Å à basse pression, se déplace vers le rouge en s'éloignant du maximum de la raie du mercure (l'écartement est d'environ 13 Å à 900 atmosphères). Des interprétations théoriques de ces maxima ont été données par Kuhn et Oldenberg ([59]), Kuhn ([57]) et Preston ([97]) On peut les interpréter simplement en considérant les courbes d'énergie potentielle entre les atomes de mercure et d'argon. Si les courbes présentent une forme appropriée (qui peut d'ailleurs se justifier partiellement par le fait que les atomes de mercure à l'état excité présentent un rayon plus grand qu'à l'état fondamental), les transitions qui se produisent dans la région de ces courbes correspondant aux forces répulsives peuvent expliquer l'existence d'un maximum (voir plus loin : chapitre III_1). La pression diminuant la distance entre les particules, on peut s'attendre à ce que l'intensité de la raie perturbée devienne plus forte à haute pression. La présence des deux bandes est expliquée par Kuhn et Oldenberg ([59]) de la manière suivante : ils montrent en s'appuyant sur la théorie moléculaire que l'état excité de la molécule Hg-A formée par l'approche des deux atomes peut être dédoublé ; les deux bandes correspondraient alors à des transitions entre ces deux niveaux et le même niveau fondamental.

La courbe représentée figure 38 présente certainement une courbure car Fuchtbauer, Joos et Dinkelacker ([31]) trouvent un déplacement de 0,4 Å environ pour 50 amagats, ce qui ferait un déplacement de 3,2 Å pour 400 amagats alors que nous en trouvons environ 7. Cependant la précision n'est pas suffisante pour mettre en évidence si cette courbure commence vers 60 amagats suivant les prévisions de Margenau ([74]) ni si le déplacement devient quadratique en fonction de la densité relative du gaz comprimé.

III. — Étude des raies 4044 et 4047 Å du potassium sous pression d'argon.

Le spectrographe dont nous disposons ne nous permettant pas de travailler vers 7.700 Å, nous avons essayé d'étudier les raies 4044 et 4047 Å qui ne sont pas des raies de résonance, mais des raies pour lesquelles la transition se fait entre le niveau de base (1 S) et le niveau 3P qui ne correspond pas à un haut degré d'excitation. Il est donc probable que la théorie de Margenau devrait être encore valable.

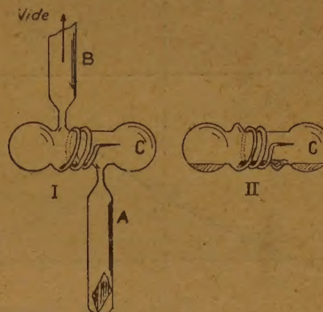


Fig. 40. — Distillation d'un métal alcalin dans la cuve d'absorption.

Le potassium pur était distillé sous vide dans une cuve en verre soufflé représentée figure 40. Au moment de l'expérience, le capillaire C était ouvert dans une atmosphère d'argon et la cuve introduite dans la bombe; celle-ci était fermée après un balayage d'argon pour chasser l'air. Le rôle du capillaire était d'empêcher le potassium de sortir de l'ampoule et de se déposer sur les fenêtres de la bombe. Nous avons adopté ce modèle de cuve car il est simple à construire et facile à remplacer. La convexité des extrémités soufflées n'entraîne pas une différence de longueur appréciable, la cuve ayant 5 cm de longueur environ et le diamètre utile étant seulement de 5 mm.

Nous avons chauffé la bombe à une température de 380° C sans pouvoir obtenir nettement les raies d'absorption du potassium au-dessus de 200 kg/cm². Cela est dû probablement (*) à l'élargissement considérable de la bande résultant de la fusion des deux raies. Il aurait fallu élever la température ; mais comme notre chauffage s'exerçait à l'extérieur de la bombe, nous n'avons pas jugé prudent de le faire. La chose serait certainement possible avec une bombe de construction spéciale pour haute température ou un dispositif de chauffage interne. Le déplacement des raies de résonance serait plus

(*) Malgré l'effet Poynting.

facile à étudier car leur intensité est beaucoup plus forte et d'après WATSON et MARGENAU ([110]) leur élargissement moins rapide. Pour mesurer le déplacement de ces raies, nous avons superposé à chaque spectre celui de l'arc au mercure dont deux raies (4.046,6 et 4.077,8 Å) encadrent de très près la zone de nos mesures.

Nous avons simplement mesuré le déplacement ; nos résultats sont représentés figure 41. La précision

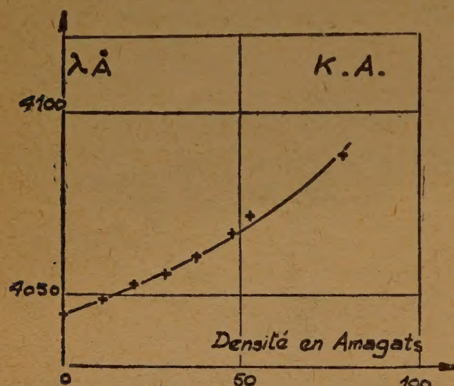


Fig. 41. — Déplacement des raies 4044 et 4047 Å du potassium sous pression d'argon.

des mesures est de ± 1 Å jusqu'à 80 kg/cm². Mais n'est que de ± 2 Å au-dessus. Les deux raies étant déjà fusionnées à 15 atmosphères, il ne peut être question de tracer une courbe pour chacune d'elles. (WATSON et MARGENAU ([110]) n'ont pu tracer des courbes individuelles que jusqu'à 10 atmosphères d'azote.) D'autre part, pour avoir toujours une bande nette, sans que son maximum soit totalement absorbé, nous avons dû faire varier la température de 260 à 360° C. L'erreur ainsi introduite dans la mesure doit être faible. Comme nous l'avons déjà noté, HULL ([44]) a en effet mesuré l'effet de la température sur les raies de résonance du potassium perturbées par l'azote comprimé jusqu'à 15 atmosphères. A densité constante, une différence de température de 180° C produit un déplacement de 0,211 Å pour une densité relative de 0,8, mais ce déplacement diminue lorsque la densité croît et s'annule pratiquement pour une densité relative de 10.

Il est difficile, d'après la figure 41 de fixer à quel point la loi linéaire se transforme en une loi quadratique. Si ce passage a lieu aux environs de la même densité que pour les raies de résonance, il devrait être vers 16 amagats d'après HULL ([43]). Notre dispersion et notre précision ne sont donc pas suffisantes pour le mettre nettement en évidence.

IV. — ESSAI DE DISSOLUTION DE Na DANS L'HYDROGÈNE ET ÉTUDE DE LA PERTURBATION DES RAIES D DU SODIUM PAR L'AZOTE ET L'ARGON COMPRIMÉS.

Cette étude est grandement facilitée par le fait que ces raies se trouvent dans la région visible du spectre et que l'on peut se rendre compte de l'intensité de l'absorption simplement en regardant dans le spectrographe avant de photographier le spectre.

L'introduction du sodium dans la bombe, se faisait exactement de la même manière que pour le potassium, avec une cuve de 4,5 cm de longueur environ. Les mesures de longueurs d'onde se faisaient encore par superposition de l'arc au mercure (comparaison à la raie λ = 5.790,7 Å).

1° *Dissolution du sodium dans l'hydrogène.*

Pour vérifier les idées de HANNAY et HOGGHART ([38]) dont nous avons déjà parlé, nous avons comprimé jusqu'à 1.000 atmosphères de l'hydrogène sur le sodium aux environs de 120° C. Nous n'avons pas pu apercevoir dans le spectre les raies D. Il est donc probable que si la dissolution existe, elle est par conséquent excessivement faible et pourrait difficilement expliquer un transport de sodium suffisant pour créer une notable quantité d'amalgame à la surface du mercure dans l'expérience de HANNAY et HOGGHART. Des expériences analogues faites avec l'azote nous ont donné également un résultat négatif.

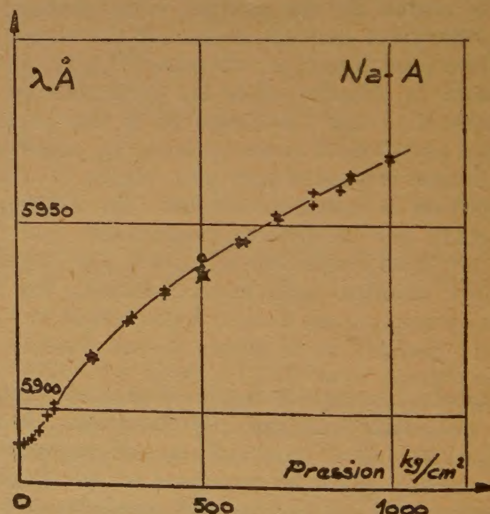


Fig. 42. — Déplacement des raies D du sodium, sous pression d'argon.

× 500 kg/cm² 370° C.
□ » 360° C.
● » 335° C.
○ » 325° C.

2° *Déformation des raies d'absorption du sodium par l'argon et l'azote comprimés jusqu'à 1.000 kg/cm².*

Nous avons fait plusieurs séries de mesures en faisant varier la température de telle sorte que la bande résultant de la fusion des deux raies D soit la plus nette possible sans que son maximum dépasse la densité optique de 1. Avec notre longueur de 4,5 cm, nous avons ainsi été amenés à faire varier la température de 250 à 400° C pour faire passer la pression de 1 à 1.000 kg/cm².

La figure 42 représente le déplacement du maximum en fonction de la pression dans le cas de l'argon et la figure 43 le même déplacement en fonction de

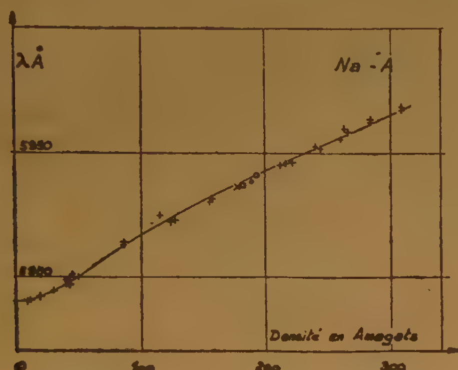


Fig. 43. — Déplacement des raies D du sodium, sous pression d'argon.

× 500 kg/cm² 370° C.
□ » 360° C.
● » 335° C.
○ » 325° C.

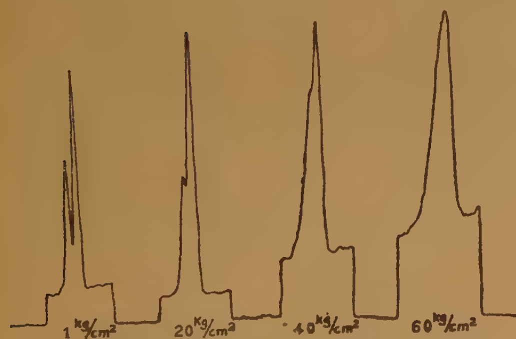


Fig. 44. — Fusion des raies D du sodium sous l'influence de la pression (argon).

la densité relative de l'argon. Pour pouvoir prolonger la courbe jusqu'à 1 kg/cm², nous avons attribué ce maximum à la raie λ = 5.890 Å dont l'intensité est plus forte. La figure 44 représente quelques enregistrements microphotométriques montrant comment la raie λ = 5.896 Å se fusionne avec la raie λ = 5.890 Å. (La sensibilité n'est pas la même pour chacun des enregistrements ; elle a été choisie de telle sorte que tous aient à peu près la même hauteur, mais le grandissement est le même.) La précision des mesures est de ± I Å aux faibles pressions de ± 2 Å aux fortes pressions. La figure 45 représente le déplace-

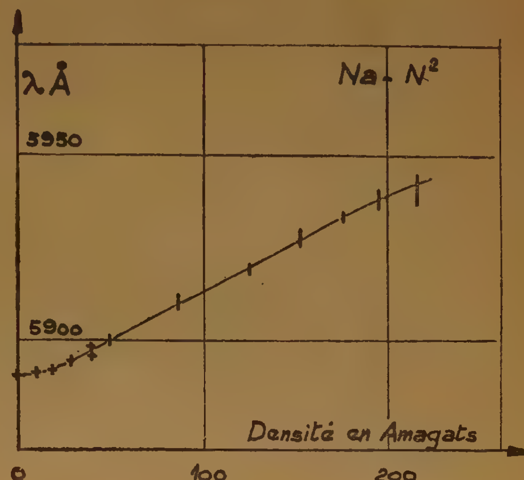


Fig. 45. — Déplacement des raies D du sodium, sous pression d'azote.

ment du maximum dans le cas de l'azote pour des pressions de 1 à 700 kg/cm² (la température variant de 250 à 360° C sur cet intervalle de pressions). Le tracé de cette courbe est moins précis que celui de la courbe relative à l'argon (fig. 43).

La densité relative de l'azote a été calculée par interpolation graphique, d'après les mesures de Bartlett, Cupples et Tremearne [3]. Les valeurs admises ont été groupées dans le tableau I. Celle de l'argon ne semble pas avoir été mesurée à des températures aussi élevées. Nous avons dû la calculer.

Tableau I

DENSITES EN AMAGATS DE N²

P. Atm. \ t °C	99,85	198,5	299,8	399,3
1	0,732	0,578	0,476	0,406
50	36,0	28,3	23,3	
100	70,8	55,3	45,5	38,8
200	133,7	104,8	86,5	74,2
300	187,8	148,7	123,5	106,5
400	233,7	186,8	156,9	135,9
600	305,3	250,9	214,0	187,8
800	359,2	301,8	261,3	231,5
1000	400,9	342,9	301,2	268,8

Nous avons employé pour cela l'équation de Béattie et Bridgeman (4) :

$$p = \frac{RT\,(I - \varepsilon)}{V^2}\,(V + B) - \frac{A}{V^2}$$

avec $R = 0{,}08206$

$$A = 1{,}2907\left(I - \frac{0{,}02328)}{V}\right)$$

$$B = 0{,}03931$$

$$\varepsilon = \frac{5{,}99.10^4}{VT^3} \qquad \text{pour l'argon}$$

Unités : p en atmosphères.
V en litres par mole.

Pour justifier la validité de cette équation, nous avons comparé dans le cas de l'azote les données de l'équation (en utilisant les constantes données par Béattie et Bridgeman pour l'azote), avec les valeurs expérimentales déduites des travaux de Bartlett, Cupples et Treamerne (3). L'écart est d'environ 3 % à 400° C et 6 % à 300° C, pour une pression de 1.000 atmosphères ; il croît lorsque la température décroît.

Tableau II

PRESSION D'ARGON EN ATMOSPHERES

t °C \ Densité amagats	14,93	22,40	28.00	44.80	56	74,66	112	149,33	224	280	329
250	28,8	43,3	54,3	87,6	110	148	227	312	496	653	776
300	31,6	47,6	59,7	96,5	121	164	252	346	554	730	868
350	34,4	51,8	65,1	105	133	179	277	381	611	807	961
400	37,2	56,1	70,4	114	144	195	301	415	669	884	1053

Les résultats sont groupés dans le tableau II qui donne la pression en fonction de la température et de la densité en amagats. Les densités correspondant à nos conditions de température et de pression ont été obtenues d'après les nombres de ce tableau, par interpolation graphique.

Nous avons tracé une cinquantaine de profils des raies du sodium pour des pressions et températures différentes, toujours en mesurant la densité optique de 10 en 10 Å environ. La figure 46 en représente quelques-uns ; la densité optique est celle que nous avons mesurée à l'équilibre, aux températures et pressions indiquées. On voit que l'élargissement est considérable. Ces profils semblent présenter une asymétrie vers le rouge ; on sait, d'après Margenau et Watson (73) que les deux raies D élargies par l'argon présentent chacune une asymétrie vers le

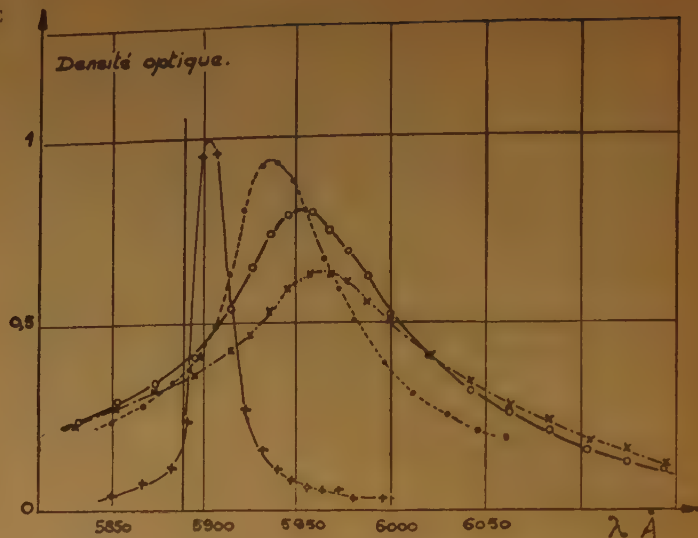


Fig. 46. — Quelques profils de la bande formée par fusion des raies D du sodium, sous pression d'argon.

+ 100 kg/cm² 300° C.
● 505 kg/cm² 360° C.
○ 700 kg/cm² 380° C.
× 900 kg/cm² 380° C.

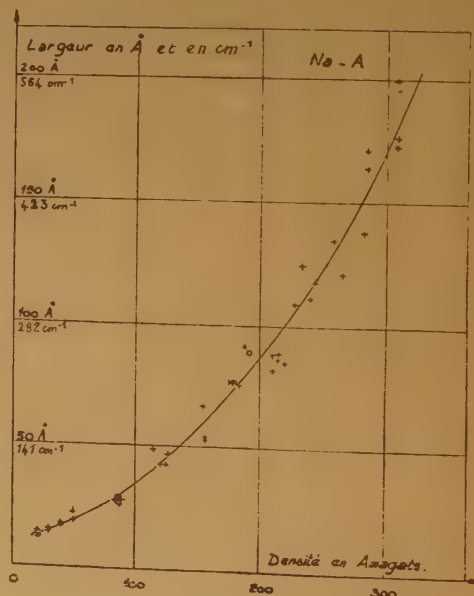


Fig. 47. — Elargissement de la bande formée par fusion des raies D du sodium, sous pression d'argon.

× 500 kg/cm² 370° C.
□ » 360° C.
● » 335° C.
○ » 325° C.

rouge ; le fait que la raie $\lambda = 5.896$ Å soit moins intense que la raie $\lambda = 5.890$ Å doit renforcer cette asymétrie.

La figure 47 représente la variation de la demi-largeur en Å en fonction de la densité relative dans le cas de l'argon. Chaque point correspond à un profil différent. Nous avons porté en ordonnées la largeur en Å et en cm^{-1} ; ces deux échelles ne sont pas proportionnelles, mais l'erreur ainsi introduite est très inférieure aux erreurs de mesure.

3° *Effet de la température.*

Nous n'avons pas mesuré systématiquement cet effet qui doit être faible, d'après les prévisions de la théorie statistique et les mesures de Hull. Il nous aurait fallu pour cela utiliser des épaisseurs de cuves très différentes. Néanmoins, nous avons pu vérifier que cet effet est peu important en comparant quelques spectres pris à 500 kg/cm² et à des températures différentes (de 325 à 370° C). Tous ces points se placent bien sur les courbes précédemment tracées en fonction de la densité relative (fig. 43 et 47) ; une variation de température de 45° C ne change pas notablement l'allure de ces courbes.

4° *Nouvelle bande d'absorption du sodium en présence d'argon.*

Dans le cas de l'argon, lorsque la température et la pression sont suffisamment élevées, il apparaît une bande du côté des courtes longueurs d'ondes. Cette bande est à peine visible à 370° C sous 400 atmosphères. Son intensité reste faible dans les conditions de l'expérience ; et comme elle est très large, il est difficile de mesurer exactement la position de son maximum. A 1.000 atmosphères et 400° C, ce maximum est situé vers 5.565 ± 10 Å, c'est-à-dire à environ 330 Å du maximum de la bande résultant de la fusion des deux raies D. Bien que cette distance semble considérable, il n'est peut-être pas impossible d'en donner une interprétation analogue à celle relative à la bande accompagnant la raie 2.537 Å du mercure. Ch'en [14] a observé des bandes comparables à celle-ci du côté des courtes longueurs d'onde de certaines raies des métaux alcalins (Na, K, Rb, Cs) en présence de gaz étrangers (H^2, He, N^2, Ne, A). Par exemple, dans le cas du sodium en présence d'azote, il trouve une bande à 2.818 Å soit à 34,8 Å du maximum de la raie de Na correspondante. Dans l'échelle des nombres d'ondes, l'écart trouvé par nous (330 Å aux environs de 5.560 Å) n'est guère supérieur au double de celui-ci ; il est donc du même ordre de grandeur. Ch'en se base sur le fait que les bandes dont nous parlons ne se manifestent que près de certaines raies pour réfuter les théories d'Oldenberg, Kuhn et Preston, dont nous avons parlé. Il est cependant possible que ces bandes existent toujours, mais sont trop peu intenses pour être observables à basse pression. En effet, si l'on compare l'accroissement d'intensité considérable de la bande qui accompagne la raie 2.537 Å du mercure avec le fait que la bande observée près des raies D du sodium est très peu intense à 1.000 atmosphères, on conçoit qu'il puisse être pratiquement impossible de l'observer à basse pression.

V. — Déplacement et déformation de la raie 1.469 Å du xénon sous pression d'argon.

Pour effectuer cette étude, nous avons utilisé l'appareillage qui nous a déjà servi pour l'essai des gaz comprimés comme solvants dans la région de Schumann. L'emploi des fenêtres de fluorine nous permettait d'atteindre 1.435 Å. La source utilisée étant une lampe à hydrogène, son spectre dans la région utilisée est formé de raies, ce qui rend l'étude plus difficile. Nous avons opéré avec une bombe de 2,9 mm d'épaisseur intérieure. Malgré cette faible épaisseur, pour que le maximum de la raie d'absorption du xénon ne soit pas totalement absorbé, il fallait utiliser des pressions partielles très faibles de ce gaz (0,1 à 0,2 mm de mercure). Un système de robinets haute pression du type précédemment décrit (fig. 2) permettait d'isoler la bombe du système compresseur d'argon et de la mettre en communication avec une installation à vide comportant des manomètres à mercure et le ballon de xénon. Des expériences préliminaires utilisant la loi de Mariotte nous avaient permis de connaître avec une bonne précision le rapport du volume des canalisations à celui de la bombe. La connaissance de ce rapport nous était en effet nécessaire pour tenir compte de la quantité de xénon restant dans les tuyaux et entraînée dans la bombe lors de l'arrivée de l'argon comprimé. Pour introduire dans la bombe des quantités de xénon de l'ordre de 0,1 mm de mercure, nous avons procédé par dilutions successives dans l'argon ; par exemple, en introduisant 0,5 atmosphère de xénon et 50 atmosphères d'argon et en ramenant la pression à 1 atmosphère par échappement du mélange, nous devions avoir à peu près $\frac{0,5}{50}$ soit 0,01 atmosphère de xénon dans la bombe. (En réalité, le calcul est un peu plus compliqué car il faut tenir compte du volume des tuyaux.)

La figure 48 représente le déplacement du maximum de la raie 1.469 Å du xénon en fonction de la densité relative de l'argon comprimé de 1 à 800 kg/cm². La température était d'environ 20°C. Le déplacement est relativement faible jusqu'à 200 amagats (environ 3 Å) ; la courbe a été tracée en pointillé car la dispersion du spectrographe est seulement de

18 Å/mm et la forme de cette partie de la courbe est mal déterminée. La croissance est plus rapide ensuite. D'autre part, le déplacement a lieu vers les

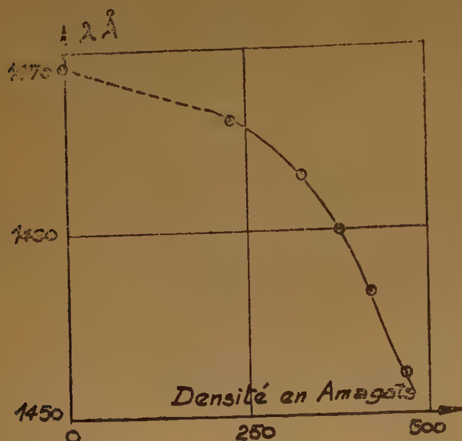


Fig. 48. — Déplacement de la raie de résonance du xénon, sous pression d'argon.

courtes longueurs d'ondes, contrairement à tous nos résultats précédents. Des déplacements de ce genre ont été déjà observés par exemple par Ny et Ch'en ([89]), mais ils semblent moins fréquents que les déplacements vers les grandes longueurs d'ondes.

Pour mesurer l'élargissement de cette raie, il aurait fallu mesurer avec précision la densité optique relative au maximum de la raie, ce que nous n'avons pas pu faire. Cependant l'asymétrie est vers les courtes longueurs d'ondes. Des travaux sur l'élargissement de la raie 1.469 Å du xénon ont déjà été effectués jusqu'à 50 atmosphères par Mac Lennann et Turnbull ([69]), mais avec du xénon pur comprimé (*). Il s'agit par conséquent d'« élargissement par résonance » et nous pouvons difficilement comparer leurs résultats aux nôtres. Notons toutefois que le phénomène observé par eux est contraire à celui que nous observons : une forte asymétrie vers le rouge avec probablement un déplacement dans ce sens.

En opérant avec des pressions de xénon assez importantes, on devrait donc avoir un déplacement du maximum de la raie vers les grandes longueurs d'ondes quand on met le xénon dans la bombe et un retour vers les courtes longueurs d'onde quand on ajoute de l'argon comprimé. Mais, pour observer ce phénomène très distinctement, il faudrait opérer dans une cuve très mince pour que le maximum de la raie ne soit pas absorbé pour des pressions de xénon de quelques centimètres de mercure. Nous avons malgré tout essayé de mettre ce phénomène en évidence avec les appareils dont nous disposions. La figure 49 représente, en fonction de la pression

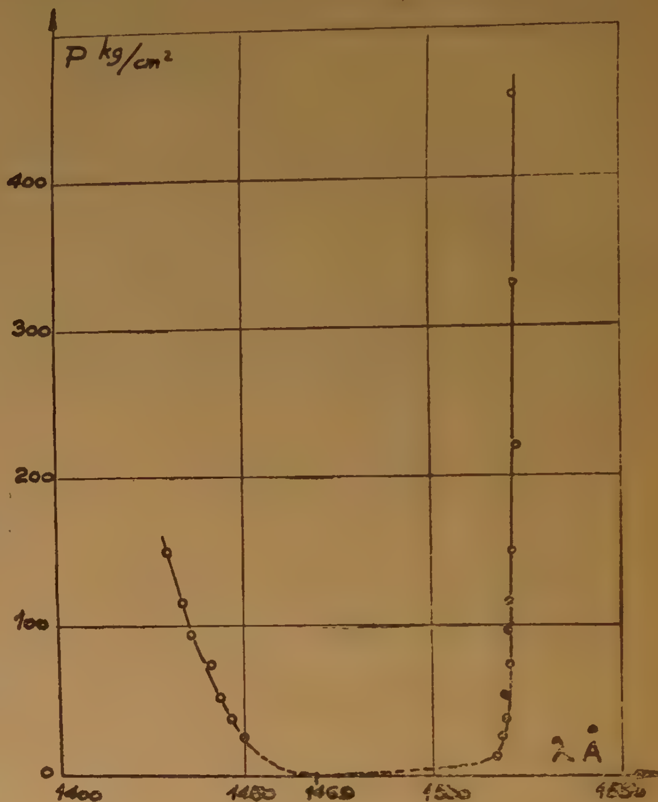


Fig. 49.

d'argon portée en ordonnées, les longueurs d'onde correspondant à une densité optique de 0,2, la pression partielle de xénon étant de 1.240 mm de mercure. On voit que le bord de la bande situé du côté des courtes longueurs d'onde se déplace vers les grandes fréquences, alors que l'autre reste pratiquement immobile. Il est donc logique de penser que le maximum se déplace vers les courtes longueurs d'onde et également qu'il y a une asymétrie dans cette direction. Cependant, la position de la longueur d'onde 1.469 Å par rapport aux deux courbes représentant le déplacement des bords de la bande semble bien montrer que la raie a dû d'abord se déplacer vers le rouge avant la compression par l'argon.

(*) Dans ces travaux, le maximum de la raie est en général totalement absorbé et il est impossible de mesurer sa demi-largeur et le déplacement de son maximum.

CHAPITRE III

INTERPRÉTATION ET DISCUSSION

I. — Essai d'interprétation qualitative des bandes qui accompagnent certaines raies spectrales en présence d'un gaz étranger.

Nous avons rappelé que des bandes comparables à celles-ci avaient été observées en absorption et en émission du côté des courtes longueurs d'onde avec la raie 2.537 Å du mercure en présence d'argon et d'autres gaz rares ([90]), d'azote, d'oxygène, de gaz carbonique ([98]). Avec les métaux alcalins, des bandes comparables à celles-ci ont été observées en absorption du côté des courtes longueurs d'onde de certaines raies ([14]). Krefft et Rompe ([50]) et Preston ([97]) en ont également observé en émission avec le thallium, le cadmium, l'indium, le zinc en présence de gaz rares ; dans certains cas, ils n'observent aucune bande et dans d'autres, il en apparaît du côté des grandes longueurs d'onde ; tel est le cas par exemple pour la raie 2.967 Å du mercure en présence d'argon ou d'hélium ([97]).

Ch'en ([14]), considérant les métaux alcalins et se basant sur le fait que les bandes satellites apparaissent du côté des courtes longueurs d'onde de certaines raies seulement a émis l'hypothèse qu'elles pouvaient être dues à l'augmentation d'énergie de l'électron optique au moment du choc contre un atome de gaz étranger, quand cet électron atteint le niveau d'énergie dont le rayon orbital est voisin de la distance de choc optique. Cette idée se heurte a de grosses difficultés comme l'a montré Ta You Wu ([103]). L'une des principales est la suivante : si ce mécanisme peut à la rigueur se comprendre en émission où l'électron dans son état excité peut recevoir un choc avant de revenir à son état normal, et par suite, émettre une fréquence ν'_1 plus grande que la fréquence normale ν'_0, il semble incompréhensible en absorption où l'électron partant du niveau fondamental absorbe la fréquence ν' même s'il reçoit de l'énergie cinétique, la différence $(h\nu'_1 - h\nu'_0)$, imputable au choc, n'étant pas prise à la lumière incidente.

Une explication analogue à celle de Preston ([97]), utilisant les courbes d'énergie potentielle, semble plus apte à expliquer la présence de ces bandes satellites et susceptible d'une généralisation, permettant d'interpréter en même temps le déplacement, l'élargissement et l'asymétrie de la raie normale et l'apparition possible d'une bande satellite d'un côté ou de l'autre de cette raie, en absorption comme en émission. Supposons par exemple que les courbes d'énergie potentielle présentent la forme représentée figure 50 ; pour r grand, les courbes sont à peu près parallèles.

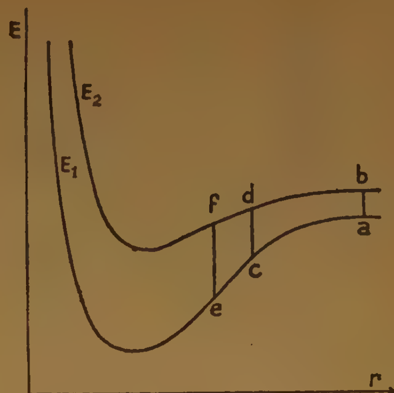


Fig. 50.

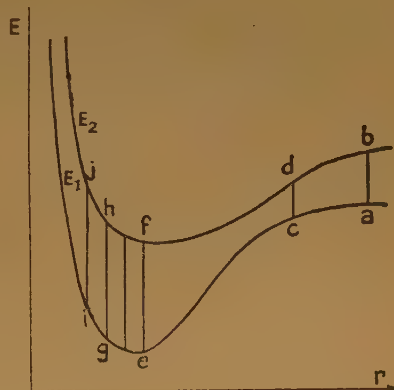


Fig. 51.

(Le puits de potentiel représenté sur ces courbes doit être très peu profond, étant donné la faiblesse des forces d'attraction ; nous exagérons sa profondeur pour faciliter l'explication.)

Lorsque la pression est très faible, presque toutes les transitions correspondent à r grand, et par suite à la fréquence unique $\nu'_0 = \frac{E_2 - E_1}{h}$. Lorsque la pression croît, la probabilité des transitions telles que cd, ef, correspondant à des fréquences plus grandes, augmente ; par contre, celle des transitions correspondant à ν'_0 devient négligeable. La raie s'élargit, devient asymétrique vers les courtes longueurs d'onde (au début tout au moins), et se déplace dans cette direction. C'est ce que nous avons observé avec la raie 1.469 Å du xénon perturbée par l'argon.

Si les courbes d'énergie potentielle présentent la forme indiquée figure 51, et possèdent une zone dans

laquelle les transitions sont d'égale longueur (j f e i), toutes les transitions qui se produisent dans ce domaine correspondront à la même fréquence $\nu'_1 > \nu'_0$ et d'intensité plus grande que les fréquences intermédiaires entre ν'_0 et ν'_1, d'où la présence d'un maximum d'intensité du côté des courtes longueurs d'onde (c'est là l'explication de PRESTON). Lorsque la pression croît, la probabilité de transition dans la zone (i j f e) croît et l'intensité de la bande croît parallèlement. D'autre part, on voit que, d'après la figure 51, la raie normale se déplace cette fois vers les grandes longueurs d'onde, avec asymétrie dans ce sens. C'est ce qui est observé avec la raie 2.537 Å du mercure en présence d'argon comprimé. On conçoit immédiatement qu'avec des courbes de forme convenablement choisie, on pourrait expliquer aussi bien la présence d'une bande du côté des grandes longueurs d'onde. Cette explication se heurte cependant à des difficultés. La bande satellite relative aux transitions dans la zone (i j e f) (fig. 51) correspondant à un Δr important, ne devrait pas se déplacer lorsque la pression croît ; or, dans nos expériences sur la raie 2.537 Å du mercure en présence d'argon, nous avons observé que la bande se déplace, moins vite cependant que la raie principale. L'énorme élargissement de la bande satellite illustré figure 39 semble également difficile à expliquer. D'autre part, toujours d'après le schéma adopté figure 51, lorsque r décroît, la longueur des transitions cd passe par une valeur minimum ; on devrait donc observer un retour de la raie vers le violet ; jusqu'à 1.000 atmosphères, on n'observe rien de tel, mais peut-être cette pression est-elle insuffisante pour cela. Nous ne pouvons pas, dans le cadre de ce travail, aborder une interprétation quantitative plus complète.

II. — COMPARAISON DE NOS RÉSULTATS AUX PRÉVISIONS DE LA THÉORIE STATISTIQUE (POUR LES RAIES D DU SODIUM).

Nous avons noté que, d'après cette théorie, la demi-largeur d'une raie spectrale élargie par perturbation d'un gaz étranger est :

$$\gamma = 0{,}82 \frac{\pi^3}{c} |b| \, n^2 \text{ cm}^{-1}$$

et le déplacement de son maximum :

$$|\upsilon - \upsilon_0| = \frac{1}{c} \left(\frac{2}{3\pi}\right)^3 |b| \; n^2 \text{ cm}^{-1}$$

n = nombre de particules perturbatrices par cm³ ;
b = constante des forces de VAN DER WAALS (définie précédemment).

Si on appelle ρ_0^{76} la masse spécifique d'un gaz dans les conditions normales, d sa densité relative (en amagats), M sa masse moléculaire et $\mathcal{N}$ le nombre d'Avogadro, on a :

$$n = \frac{\rho_0^{76} \, d}{M} \mathcal{N}$$

Dans le cas de l'argon, on trouve :

$$n = 2{,}67.10^{19} \text{ d}$$

La valeur de b admise par KLEMAN et LINDHOLM (49) dans le cas du sodium perturbé par l'argon, est :

$$|b| = 5{,}7.10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1}$$

Elle lui permet de retrouver avec une assez bonne approximation le contour expérimental des raies élargies et déplacées jusqu'à une densité relative de 3,76. Une autre valeur de b a été calculée théoriquement par BURKHARD (10) à l'aide des fonctions de HARTREE ; il trouve :

$$|b| = 3{,}4.10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ sec.}^{-1}$$

Si nous adoptons la valeur expérimentale de KLEMAN et LINDHOLM, nous trouvons :

$$\gamma = 0{,}0335 \text{ d}^2$$

et $$|\upsilon - \upsilon_0| = 0{,}36 \, \gamma = 0{,}012 \text{ d}^2 \text{ cm}^{-1}$$

Cela correspond à un déplacement et à un élargissement beaucoup plus importants que ceux de nos mesures. Les figures 52 et 53 représentent la comparaison entre ces courbes (courbes 2) et les courbes expérimentales (courbes 1). (Pour ces dernières, la courbe expérimentale de l'élargissement (fig. 53) correspond aux deux raies D fusionnées ; celles-ci sont initialement distantes de 6 Å environ ; si nous supposons que les deux maxima restent à cette

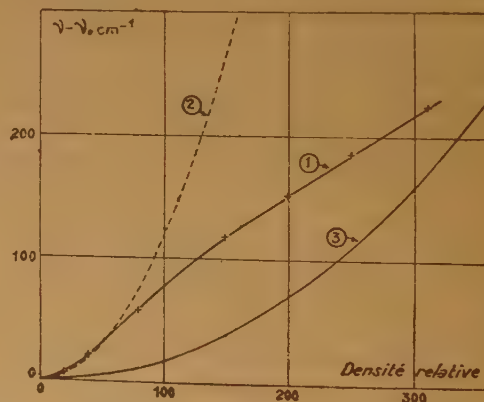


Fig. 52. — Déplacement des raies D du sodium dans l'argon comprimé. (1) Courbe expérimentale. (2) Courbe théorique (MARGENAU).

distance même après fusion et que les deux raies s'élargissent de la même manière (*), la largeur apparente est égale à la largeur de chaque raie individuelle augmentée de 6 Å. La courbe 1 de la

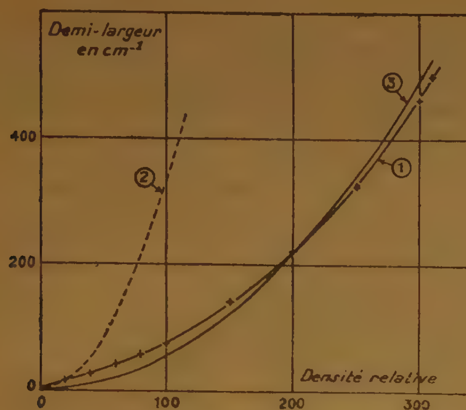


Fig. 53. — Elargissement de la bande formée par fusion des raies D du sodium, sous pression d'argon (1 : courbe expérimentale).

figure 53 est rapportée à une seule raie). Pour les déplacements, la concordance est assez bonne jusqu'à une densité relative de 60 ; elle est plus mauvaise pour l'élargissement. Notre courbe d'élargissement serait mieux représentée aux fortes pressions par $\gamma = 0{,}0051\ d^2$ (courbe 3 fig. 53,) ; cela correspondrait à $|b| = 0{,}\ 87.10^{-32}$ cm^6 sec^{-1} valeur 6,5 fois plus faible que celle admise par LINDHOLM ; mais les écarts avec la courbe expérimentale aux environs de la densité relative de 80 montrent qu'en réalité, il n'est pas possible de représenter l'élargissement par une loi parabolique. La valeur de b calculée par BURKHARDT améliorerait peu la coïncidence des courbes d'élargissement et rendrait moins bonne celle des courbes de déplacement à basse pression ; il est probable que la valeur de b admise par KLEMAN et LINDHOLM est correcte, mais que les divergences proviennent du fait que la loi en b/r^6 est insuffisante pour expliquer les interactions à faible distance. D'abord, le potentiel ε des « forces de dispersion » n'est en b/r^6 qu'en première approximation (**) ; en réalité,

$$\varepsilon = \frac{b}{r^6} + \frac{c}{r^8} + \frac{d}{r^{10}} + \ldots..$$

(b, c, d généralement négatifs).

(*) MARGENAU et WATSON ([73]) ont constaté que le déplacement, l'élargissement et l'asymétrie étaient les mêmes pour les deux raies jusqu'à 17 atmosphères (limites de leurs mesures).

(**) MARGENAU ([73]) a déjà discuté ce point, à propos des limites de validité de sa formule.

Si l'on se rapporte à un tableau donnant les valeurs des coefficients b, c, d (par exemple [16], p. 125), on constate que le terme en $\frac{c}{r^8}$ devient égal au 1/10 du terme en $\frac{b}{r^6}$ pour une distance voisine de 4, 7 Å dans le cas de l'interaction de deux atomes d'argon et pour une distance voisine de 15 Å dans le cas de deux atomes de sodium. Nous ne connaissons pas les valeurs des constantes b et c relatives à l'interaction d'un atome de sodium et d'un atome d'argon, mais on peut supposer que dans ce cas, la valeur trouvée serait intermédiaire entre les deux valeurs ci-dessus. Dans ces conditions, si l'on note que la distance moyenne de deux atomes d'argon est d'environ 5 Å pour une densité relative de 300 amagats, on voit que le terme en c/r^8 n'est plus négligeable. Cependant la considération de ce terme ne saurait expliquer un déplacement et un élargissement plus faibles que ceux de la théorie de MARGENAU puisque ce terme doit être du même signe que celui en b/r^6. Cette explication doit pouvoir être recherchée dans l'existence des forces de répulsion qui deviennent importantes à des distances de quelques Å (*) et jouent certainement un rôle qui pourrait peut-être expliquer la différence entre nos résultats et la théorie de MARGENAU. Il est difficile de chiffrer ces hypothèses faute de données sur les forces répulsives dans le cas d'interactions entre atomes de sodium et d'argon ; ces calculs ne peuvent d'ailleurs pas être entrepris dans le cadre de ce travail (**).

Une hypothèse tout à fait différente nous est suggérée par la théorie de FERMI ([24]) dont nous avons déjà parlé. Nous pouvons remarquer que si l'électron optique de l'atome de Na s'écarte suffisamment du reste de l'atome, il n'est pas impossible que, avec un gaz perturbateur fortement comprimé, l'orbite de cet électron soit occupée par des atomes d'argon et que les hypothèses de FERMI valables pour les états fortement excités de l'atome soient déjà à considérer pour les niveaux inférieurs correspondant aux raies de résonance. Si, l'on se

(*) Si l'on admet, par exemple comme potentiel d'énergie intermoléculaire pour l'argon pur, $\varepsilon_{(r)} = -\frac{1{,}03\ .\ 10^{-10}}{r^6} + \frac{1620\ .\ 10^{-10}}{r^{12}}$ (r en Å) (d'après un tableau de FOWLER et GUGGENHEIM, ([30], p. 285), on voit que, dans ce cas, le terme correspondant aux forces répulsives est le dixième du terme correspondant aux forces attractives pour r # 5 Å. Une valeur analogue pourrait être supposée dans le cas des interactions Na — A.

(**) Notons cependant qu'ils pourraient être facilités par un récent travail de MARGENAU (*Phys. Rev.*, 1951, **82**, p. 156) dans lequel l'auteur développe la théorie statistique pour une loi d'interaction dont l'énergie est inversement proportionnelle à une puissance quelconque de la distance entre les molécules, comprenant le cas dans lequel les forces changent de signe.

réfère pour avoir quelques ordres de grandeur, aux calculs qui ont été faits sur les orbites électroniques des états excités en admettant le modèle képlérien de l'atome, par exemple dans le cas du potassium [28], on constate que les grands axes des orbites électroniques correspondant aux raies de résonance (pour l'atome isolé) sont de l'ordre de 4 Å, alors que le diamètre de choc des atomes d'argon est voisin de 3 Å ([30], p. 285), dans un milieu de densité importante, ces orbites peuvent être dilatées du fait de l'existence de la constante diélectrique du milieu [85] mais cette constante reste faible pour les gaz comprimés et ce phénomène ne semble pas essentiel. Si nous rappelons d'autre part que la distance moyenne de nos atomes est de l'ordre de 4 Å pour 300 amagats, on voit que les considérations de Fermi ne paraissent pas pouvoir jouer un rôle important dans le déplacement de nos raies de résonance.

III. — Déplacement de la raie 1469 Å du xénon sous pression d'argon.

Ce déplacement est particulièrement intéressant du point de vue théorique car il met en évidence des interactions entre atomes de gaz rares ; d'autre part, on sait que les déplacements vers les courtes longueurs d'onde sont beaucoup plus rares que vers les grandes.

Le déplacement vers les grandes fréquences observé dans ce cas semble difficilement explicable à basse pression. Margenau [71], s'appuyant sur les calculs de London, montre qu'il est généralement possible de prévoir le sens de déplacement d'une raie spectrale. Nous avons vu (3e partie, chapitre Ier, III), que pour expliquer le déplacement des raies spectrales on admet une perturbation ΔE par les particules étrangères, des différents niveaux d'énergie de la particule optiquement active ; au lieu d'absorber la fréquence $\nu'_0 = \frac{E_2 - E_1}{h}$ comme si elle était isolée, la particule absorbera la fréquence

$$\nu' = \frac{(E_2 + \Delta E_2) - (E_1 + \Delta E_1)}{h}$$

d'où un déplacement $\nu' - \nu'_0 = \frac{\Delta E_2 - \Delta E_1}{h}$ (1).

La perturbation du niveau k par une particule étrangère dans l'état l peut être représentée par la formule de London (Margenau [71]) :

$$\Delta E_{kl} = -\frac{1}{r^6}\frac{3}{2m^2}\left(\frac{he}{2\pi}\right)^4 \sum_{\substack{k'l' \\ (k \neq k' \\ l \neq l')}} \frac{f_{kk'}\, g_{ll'}}{(E_{k'} - E_k)(F_{l'} - F_l)(E_{k'} + F_{l'} - E_k - F_l)} + S \quad (2)$$

r = distance entre les deux particules ;

f = force de l'oscillateur correspondant à la transition k → k' pour l'atome 1.

g = force de l'oscillateur correspondant à la transition l → l' pour l'atome 2.

E et F sont les énergies des différents niveaux des atomes 1 et 2 respectivement.

S est une expression renfermant des termes en $1/r^8$, $1/r^{10}$... négligeables aux basses pressions.

On peut montrer que :

$$\frac{f_{kk'}}{E_{k'} - E_k} > 0 \quad \text{et} \quad \frac{g_{ll'}}{F_{l'} - F_l} > 0$$

Le signe de chaque terme de Σ dans (2) est donc celui de $(E_{k'} + F_{l'} - E_k - F_l)$. Si nous considérons l'atome 2 perturbateur dans son état normal $(F_{l'} - F_l)$ est toujours positif. De même, pour le niveau de base de l'atome 1 perturbé $(E_{k'} - E_k)$ est toujours positif et, par suite, ΔE_1 de l'équation (1), toujours négatif. Si l'atome 1 est excité, k se rapporte à ce niveau ; il y aura au moins une transition pour laquelle $E_{k'} - E_k < 0$; pour une raie de résonance, il n'y en aura qu'une. ΔE_{kl} peut donc être positif si, pour au moins un des termes de Σ relatif à cette transition,

$$|E_{k'} - E_k| > |F_{l'} - F_l|$$

et par suite ΔE_2 de l'équation (1) peut être positif. Dans ces conditions, on pourrait avoir $\nu' - \nu'_0 > 0$, c'est-à-dire un déplacement de la raie vers les grandes fréquences (ces perturbations étant additives pour plusieurs perturbateurs) ; mais on conçoit immédiatement que ce n'est pas le cas général. Margenau prévoit qu'il devrait en être ainsi par exemple pour un atome de sodium perturbé par des atomes de potassium non excités : les raies D devraient se déplacer vers le bleu ; (l'expérience n'a pas été faite). On voit que dans notre cas il ne peut pas en être ainsi car la raie de résonance du xénon (1469 Å) correspond à une fréquence inférieure à celle de l'argon (1066 Å). On aura donc toujours :

$$(F_{l'} - F_l) - (E_{k'} - E_k) > 0$$

et par suite ΔE_1 et $\Delta E_2 < 0$ dans l'équation (1).

Cependant il n'est pas impossible en principe que $\Delta E_2 - \Delta E_1 > 0$ si $|\Delta E_1| > |\Delta E_2|$ bien que ce soit peu probable car dans le cas du xénon, la transition correspondant à la raie de résonance correspond à une énergie relativement élevée (# 8,5 volts) par rapport à l'énergie d'ionisation (# 12 volts) de sorte que tous les termes de Σ (éq. 2) pour le niveau excité ont des dénominateurs

faibles par rapport à ceux de Σ pour le niveau de base. Le calcul exact exigerait la connaissance des valeurs des $f_{kk'}$ pour les principales transitions spectrales du xénon à partir des niveaux correspondants à la raie 1469 Å. Un calcul fait avec des approximations analogues à celles indiquées par MARGENAU ([71]) ne nous a pas permis d'expliquer le déplacement observé vers les grandes fréquences, mais il n'est pas décisif (*). Etant donné l'incertitude des points obtenus pour la courbe de déplacement (fig. 48) pour les densités inférieures à 200 amagats, on pourrait penser que peut-être, la raie se déplace d'abord vers les faibles fréquences (dans le cas des interactions A — Xe seulement) puis revient vers les grandes fréquences. Mais, entre 0 et 200 amagats, nous avons mesuré plusieurs positions de la raie qui n'ont pas été portées sur la figure 48 à cause de leur imprécision ; elles correspondent toutes à un déplacement vers les grandes fréquences ; si ce phénomène se produisait, ce ne pourrait être que pour une pression inférieure à 20 atmosphères ; au delà, le déplacement est certainement vers les grandes fréquences. Si nous admettons les théories précédemment envisagées, il faut admettre pour interpréter un déplacement vers les courtes longueurs d'onde que la constante b des forces de VAN DER WAALS intervenant dans ces théories (3e partie, chapitre 1er, no III) est positive (**).

Sur la figure 54 nous comparons la courbe expérimentale (1) à la parabole (2) $(\nu - \nu_0) = 26.10^{-4}\, d^2$ (d en amagats) qui passe par les deux premiers points de la courbe expérimentale. On voit que cette courbe expérimentale correspond à un déplacement plus rapide que s'il était quadratique en fonction de la densité relative (tout au moins au delà de la densité relative 350). Si nous comparons ces résultats à ceux obtenus pour le déplacement vers le rouge des raies D du sodium (fig. 43) on voit que le déplacement vers les faibles fréquences est fortement ralenti à haute pression alors que le déplacement vers les grandes fréquences semble accéléré ; il faut probablement voir là un effet des forces répulsives qui, comme nous l'avons déjà noté, devraient avoir un effet de signe contraire à celui des forces attractives ; ces forces sont en effet des forces de recouvrement d'orbites et il semble normal que l'état excité soit plus affecté que l'état fondamental, ce qui correspondrait à $\Delta E_2 > \Delta E_1$ dans une formule analogue à (1). D'autre part, le fait que l'élargissement soit beaucoup plus rapide que le déplacement dans le cas des interactions Na — A (fig. 43 et 47) semble encore un argument en faveur de l'intervention des forces répulsives.

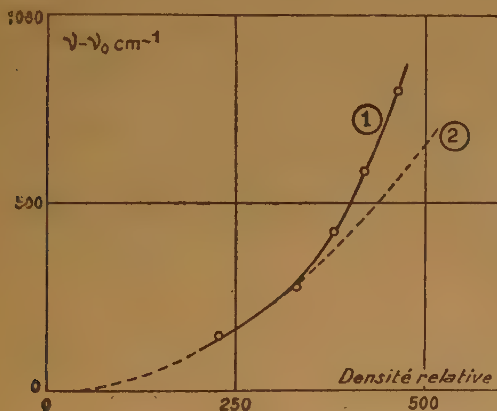


Fig. 54.

Avant de terminer cet exposé, il nous semble utile de noter qu'aux très fortes pressions, l'effet d'encagement de la particule optiquement active (assimilable à un oscillateur) doit produire un déplacement vers les grandes fréquences. En effet, AULUCK et KOTHARI ([1]) par exemple, ont montré que l'effet d'encagement d'un oscillateur, déplace ses niveaux d'énergie vers les grandes énergies d'une manière croissante lorsque les dimensions l de la cage diminuent et d'autant plus que le niveau q est plus élevé (à la limite par exemple pour l suffisamment petit, on aurait : $W_q \# \dfrac{\pi^2 h^2 q^2}{2\, ml^2}$ pour le niveau q). Par conséquent, la fréquence des transitions entre deux niveaux doit croître avec la densité du gaz perturbateur ; mais cet effet ne saurait être important qu'à des pressions élevées et ne peut donc expliquer le déplacement vers les fortes fréquences de la raie 1469 Å du xénon perturbée par l'argon à basse pression.

D'après ce qui précède (effet des forces répulsives, effet d'encagement, explication qualitative utilisant les courbes d'énergie potentielle (fig. 51), il semble donc qu'on puisse s'attendre à un retour possible vers les courtes longueurs d'onde des raies déplacées vers les grandes longueurs d'onde à basse pression ; alors que le déplacement des raies vers les grandes fréquences devrait aller en s'accélérant. Des études à plus haute pression s'imposent pour vérifier ces possibilités, mais elles seront probablement rendues difficiles par suite de l'élargissement considérable des raies.

(*) Rappelons que pour les raies de résonance du rubidium perturbées par l'hydrogène, CH'EN ([13]) a observé que la composante 7948 du doublet se déplace vers le violet alors que la composante 7800 se déplace vers l'infra-rouge ; cet exemple montre la complexité des interactions réelles.

(**) Il faudrait donc modifier l'écriture de la formule de MARGENAU donnant la répartition d'intensité dans une raie spectrale perturbée (3e partie, chap. 1, no III) où figure $\sqrt{-b}$ car b est alors positif.

CONCLUSION

Nous avons vu qu'il existe deux théories principales permettant d'interpréter le déplacement et l'élargissement des raies spectrales : la théorie des chocs qui prévoit un déplacement linéaire en fonction de la densite relative du gaz comprimé et la théorie statistique qui prévoit un déplacement quadratique en fonction de cette densité relative. La théorie des chocs prédomine à basse pression et la théorie statistique à plus haute pression. Les mesures effectuées jusqu'ici concernaient le domaine de prédominance de la théorie des chocs ; la limite inférieure du domaine de prédominance de la théorie statistique n'avait été observé qu'exceptionnellement. Par contre, nos mesures couvrent tout le domaine de prédominance de la théorie statistique et s'étendent bien au delà. Elles montrent que les théories existantes sont insuffisantes pour des pressions de quelques centaines d'atmosphères ; il est probable que l'on doit déjà tenir compte des forces répulsives. Dans cette hypothèse, l'étude de la perturbation des raies spectrales qui, aux pressions modérées permet d'atteindre les constantes de forces d'attraction de Van der Waals pourrait aussi, à des pressions plus élevées, apporter des données sur les forces répulsives. Ces données peuvent d'ailleurs être complétées par l'étude des bandes d'absorption qui apparaissent à côté des raies perturbées si l'on attribue la présence de ces bandes à des transitions dans la région répulsive des courbes d'énergie potentielle entre atome perturbé et atome perturbateur.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Auluck (F. C.) et Kothari (D. S.). — *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1946, **41**, 175.
(2) Bartlett (E. P.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1927, **49**, 65.
(3) Bartlett (E. P.), Cupples (H. L.) et Tremearne (T. H.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 1275.
(4) Beattie (J. A.) et Bridgeman (O. C.). — *Proc. Amer. Acad. Arts Sci.*, 1928, **63**, 229.
(5) Bolshakov (P. E.) et Lebedeva (E. S.). — *Acta Physicochim.*, U. R. S. S., 1940, **12**, 501.
(6) Braun (F.). — *Ann. der Phys.*, 1888, **34**, 943.
(7) Braune (H.) et Strassmann (F.). — *Z. Phys. Chem. A.*, 1929, **143**, 225.
(8) Bridgman (P. W.). — *The physics of high pressure*, London, 1931.
(9) Briegleb (G.). — *Z. Phys. Chem.*, 1932, B **16**, 276.
(10) Burkhardt (G.). — *Z. f. Phys.*, 1940, **115**, 592.
(11) Cailletet (L.) et Collardeau (E.). — *C. R. Acad. Sci.*, 1889, **108**, 1280.
(12) Centneswer (M.). — *Z. Phys. Chem.*, 1903, A **46**, 427.
(13) Ch'en Shang-Yi. — *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 1051.
(14) Ch'en Shang-Yi. — *Phys. Rev.*, 1944, **65**, 340.
(15) Ciechomski (L.). — *Thèse*, Fribourg (Suisse), 1910, p. 57.
(16) Darmois (E.). — *L'état liquide de la matière*, Paris, 1943.
(17) Darmois (E.). — *Thermodynamique et Rayonnement*, Paris, 1947.
(18) Darmois (E.). — *J. Phys.*, 1943, **4**, 235.
(19) Diepen (G. A. M.) et Scheffer (F. E. C.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 4085.
(20) Diepen (G. A. M.) et Scheffer (F. E. C.). — *Rec. Trav. Chim.*, Pays-Bas, 1950, **69**, 604.
(21) Dodge (B. F.) et Newton (R. H.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1937, **29**, 718.
(22) Euken (A.) et Bresler (F.). — *Z. Phys. Chem.*, 1928, **A 134**, 230.
(23) Evans (M. G.) et Polanyi (M.). — *Trans. Farad. Soc.*, 1935, **31**, 877.
(24) Fermi (E.). — *Nuovo Cimento*, 1934, **11**, 157.
(25) Field (T. E.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 2535.
(26) Finkelnburg (W.). — *Kontinuerliche Spektren*, Berlin, 1938.
(27) Foley (H. M.). — *Phys. Rev.*, 1946, **69**, 616.
(28) Foote (P. D.). — *J. Franklin Inst.*, 1924, **198**, 344 et 517.
(29) Franklin (E. C.) et Kraus (C. A.). — *Am. Chem. Jl*, 1900, **24**, 89.
(30) Fowler (R.) et Guggenheim (E. A.). — *Statistical Thermodynamics*, Cambridge, 1949.
(31) Fuchtbauer (C.), Joos (G.) et Dinkelacker (O.). — *Ann. der Phys.*, 1923, **71**, 204.
(32) Fuchtbauer (C.) et Hoffmann (W.). — *Phys. Z.*, 1913, **14**, 1168.
(33) Fursow (W.) et Wlassow (A.). — *Phys. Z. Sowjet.*, 1936, **10**, 378.
(34) Gamburg (D.). — *J. Chim. Phys.*, U. R. S. S., 1950, **24**, 272.
(35) Gillespie (L.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1925, **47**, 305.
(36) Guggenheim (E. A.). — *Trans. Farad. Soc.*, 1936, **33**, 153.
(37) Hannay (J. B.) et Hogghart (J.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1879, **29**, 324.
(38) Hannay (J. B.) et Hogghart (J.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1880, **30**, 178.
(39) Hannay (J. B.) et Hogghart (J.). — *Chem. News.*, 1880, **41**, 103.
(40) Hildebrand (J. H.) et Scott (R. L.). — *Solubility of non-electrolytes*, New-York, 1950.
(41) Hirschfelder (J. O.) et Roseveare (W. E.). — *J. Phys. Chem.*, 1939, **43**, 17.
(42) Holstein (T.). — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 744.
(43) Hull (G. F. Jr). — *Phys. Rev.*, 1936, **50**, 1148.
(44) Hull (G. F. Jr). — *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 572.
(45) Humphreys (W. J.) et Mohler (J. F.). — *Astrophys. Jl.*, 1896, **3**, 114.
(46) Ipatev (V. V.), Teodorovitch (V. P.), Brestkine (A. P.) et Artemovitch (V. S.). — *J. fiz. Khimii*, 1948, **22**, 833.
(47) Jablonski (A.). — *Phys. Rev.*, 1945, **68**, 78.
(48) Kallmann (H.) et London (F.). — *Z. f. Phys. Chem.*, 1929, **B 2**, 207.
(49) Kleman (B.) et Lindholm (E.). — *Arkiv. f. mat. astr. och fys.*, 1946, **32** B, (nº 10), 1.
(50) Krefft (H.) et Rompe (R.). — *Z. f. Phys.*, 1932, **73**, 681.
(51) Krichevsky (I.) et Gamburg (D.). — *Acta physicochim.*, U. R. S. S., 1942, **16**, 362.
(52) Krichevsky (I.) et Hasanowa (N.). — *Acta physicochim.*, U. R. S. S., 1939, **10**, 199.
(53) Krichevsky (I.) et Illinskaia (A.). — *Rev. Chim. phys.*, U. R. S. S., 1945, **19**, 621.
(54) Krichevsky (I.) et Kasarnovsky (J.). — *Amer. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 2168.

(55) Krichevsky (I.) et Korolewa (M.). — *Acta physico-chim.*, U. R. S. S., 1941, **15**, 327.
(56) Kuhn (H.). — *Phil. Mag.*, 1934, **18**, 987.
(57) Kuhn (H.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1937, **158**, 212.
(58) Kuhn (H.) et London (F.). — *Phil. Mag.*, 1934, **18**, 983.
(59) Kuhn (H.) et Oldenberg (O.). — *Phys. Rev.*, 1932, **41**, 72.
(60) Ladenburg (R.) et Van Voorhis (C. C.). — *Phys. Rev.*, 1933, **43**, 315.
(61) Larson (A. T.) et Black (C. A.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1925, **47**, 1015.
(62) Lenz (W.). — *Z. f. Phys.*, 1924, **25**, 299.
(63) Lewis (C. H.) et Lucke (C.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1933, **25**, 725.
(64) Lewis (C. H.) et Randall (M.). — *Thermodynamics and the free energy of chemical substances*, New-York, 1923, 228.
(65) Lindholm (E.). — *Arkiv. för mat. astr. fys.*, 1945, **32 A** (nº 17), 1.
(66) Lorentz (H. A.). — *Proc. Amst. Acad.*, 1906, **8**, 591.
(67) Lurie (E.) et Gillespie (L.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1927, **49**, 1146.
(68) Mac Haffie (I. R.). — *Phil. Mag.*, 1926, **1**, 561.
(69) Mac Lenann (J. C.) et Turnbull (R.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1930, **129**, 266 et 1933, **139**, 683.
(70) Maddams (W. F.) et Schnurmann (R.). — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 108.
(71) Margenau (H.). — *Phys. Rev.*, 1932, **40**, 387.
(72) Margenau (H.). — *Phys. Rev.*, 1935, **48**, 755.
(73) Margenau (H.) et Watson (W.). — *Phys. Rev.*, 1933, **44**, 92.
(74) Margenau (H.) et Watson (W.). — *Rev. Mod. Phys.*, 1936, **8**, 22.
(75) Mayence (J.), Romand (J.) et Vodar (B.). — *C. R. Acad. Sci.*, 1949, **228**, 1799.
(76) Michels (A.) et Geldermans (M.). — *Physica*, 1942, **9**, 967.
(77) Michels (A.), Gerver (J.) et Bijl (A.). — *Physica*, 1936, **3**, 797.
(78) Michels (A.) et Goudeket (M.). — *Physica*, 1941, **8**, 347.
(79) Michels (A.) et Hamers (J.). — *Physica*, 1937, **4**, 998.
(80) Michels (A.). — Lebesque (L.) et De Groot (S. R.). — *Physica*, 1947, **13**, 337.
(81) Michels (A.), Wijker (Hub.) et Wijker (Hk.). — *Physica*, 1949, **15**, 627.
(82) Michels-Veraart (C. A. M.). — *Thèse*, Amsterdam, 1937.
(83) Miller (P.) et Dodge (B. F.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1940, **22**, 434.
(84) Mortimer (F. S.) et Murphy (R. V.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1923, **15**, 1140.
(85) Mott (N. F.) et Gurney (R. W.). — *Electronics processes in ionic crystals*, Oxford, 1946, 166.
(86) Mott (N. F.) et Sneddon (I. N.). — *Wave Mechanics and its applications*, Oxford, 1948, 162.
(87) Newitt (D. M.). — *High pressure plant and fluids at high pressures*, Oxford, 1940.
(88) Nielsen (J. R.), Thornton (V.) et Dale (E. B.). — *Rev. Mod. Phys.*, 1944, **16**, 307.
(89) Ny Tsi-Ze et Ch'en Shang-Yi. — *Phys. Rev.*, 1937, **52**, 1158
(90) Oldenberg (O.). — *Z. f. Phys.*, 1928, **47**, 184 et 1929, **55**, 1.
(91) Perkins (A. J.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, **5**, 180.
(92) Pictet (R.). — *C. R. Acad. Sci.*, 1895, **64**, 120.
(93) Platt (J. R.), Rusoft (I.) et Klevens (H. B.). — *J. Chem. Phys.*, 1943, **11**, 535.
(94) Pollitzer (F.) et Strebel (E.). — *Z. f. Phys. Chem.*, 1924, **110**, 768.
(95) Poulter (T. C.) et Benz (C.). — *Phys. Rev.*, 1932, **40**, 860 et 872.
(96) Poynting (J. H.). — *Phil. Mag.*, 1881, **12**, 32.
(97) Preston (W. M.). — *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 298.
(98) Ruhmkorf (H. A.). — *Ann. der Phys.*, 1938, **33**, 21.
(99) Ribaud (G.). — *Thèse*, Paris, 1919, 67 et *Ann. de Phys.*, Paris, 1919, **12**, 107.
(100) Romand (J.). — *Thèse*, Paris, 1949 et *Ann. de Phys.*, Paris, 1949, **4**, 529.
(101) Saddington (A.) et Krase (N.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 353.
(102) Sander (W.). — *Z. f. Phys. Chem.*, 1912, **A 78**, 513.
(103) Ta You Wu. — *Chin. J. Phys.*, 1945, **6**, 17.
(104) Trehin (R.). — *Ann. de Phys.*, Paris 1936, **5**, 445.
(105) Van Laar (J. J.). — *Z. f. Phys. Chem.*, 1928, **A 137**, 421 et 1929, **A 145**, 207.
(106) Van Vleck (J.-H.) et Weisskopf (V. F.). — *Rev. Mod. Phys.*, 1945, **17**, 227.
(107) Van Vleck (J. H.) et Margenau (H.). — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1211.
(108) Villard (P.). — *Jl de phys.*, 1894, **3**, 441. *C. R. Acad. Sci.*, 1895, **120**, 182. *Ann. Chim. Phys.*, 1897, **10**, 409.
(109) Vodar (B.). — *Thèse*, Paris, 1944.
(110) Watson (W.) et Margenau (H.). — *Phys. Rev.*, 1933, **44**, 748.
(111) Weisskopf (V.). — *Z. f. Phys.*, 1932, **75**, 287.
(112) Weisskopf (V.). — *Z. f. Phys.*, 1932, **77**, 398.
(113) Wiebe (R.). — *Chem. Rev.*, U. S. A., 1941, **29**, 475.
(114) Wiebe (R.) et Gaddy (V. L.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 475.
(115) Williams (G.), Perrin (M. W.) et Gibson (R. O.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1936, **154**, 684.
(116) Wouters (H. M.) *Thèse*, Amsterdam, 1941.

LES PLÉIADIÈNES

par B. PULLMAN, Mme A. PULLMAN, G. BERTHIER
et Mlle J. PONTIS

(Institut du Radium, 11, rue Pierre Curie, Paris, V^e).

Manuscrit reçu le 3-10-51

RÉSUMÉ

Les auteurs étudient, par la méthode des orbitales moléculaires, les principales caractéristiques de la structure électronique des pléiadiènes (cyclohepta [de] naphtalènes). Ces composés sont des homologues de la série de l'acénaphtylène dans lesquels le noyau pentagonal est remplacé par un noyau heptagonal. Les résultats des calculs sont comparés, autant que possible, avec des résultats expérimentaux très récents concernant le spectre d'absorption du pléiadiène. On en conclut que l'empêchement partiel de résonance qui existe dans les composés de la série de l'acénaphtylène et qui est dû aux tensions internes dans le noyau pentagonal, disparaît dans les pléiadiènes et que l'agrandissement du cycle impair rétablit une conjugaison plus complète dans l'ensemble de la molécule. On prédit que le moment dipolaire des pléiadiènes devrait être dirigé en sens contraire du moment des acénaphtylènes.

Nous avons étudié récemment par la méthode des orbitales moléculaires, la structure électronique de l'acénaphtylène I, du fluoranthrène II et d'autres composés de cette série et utilisé les résultats théoriques pour l'interprétation de leurs principales propriétés physicochimiques et chimiques [1]. Plusieurs groupes d'auteurs [2], [3], [4] ayant essayé ces derniers temps de synthétiser et d'étudier expérimentalement des homologues de l'acénaphtylène du type III, dans lesquels le noyau pentagonal est remplacé par un noyau heptagonal, nous avons étendu notre étude théorique à ce dernier groupe de composés et déterminé par la méthode des orbitales moléculaires, les principales caractéristiques électroniques des molécules III-VI. Selon une proposition de FIESER [4], ces composés seront désignés par la dénomination générale des pléiadiènes. Parfois on le nomme également « cyclohepta [de] naphtalènes » [2].

Les pléiadiènes III-VI n'ont pas encore été préparés. Toutefois, BAEKELHEIDE, LANGELAND et CHU-TSIN LIU [3] ont réussi à synthétiser l'acépléiadiène VIII dont certaines caractéristiques, tel le spectre d'absorption ultra-violette, ne sauraient différer beaucoup de celles du pléiadiène lui-même. D'autre part, GILMORE et HORTON [2] viennent de préparer le tetrahydropléiadiène IX. Ces résultats expérimentaux, bien qu'assez restreints, permettent déjà une vérification partielle de la théorie.

Le tableau I contient les énergies des orbitales moléculaires dans les différents pléiadiènes, évaluées dans l'approximation usuelle de la méthode des orbitales moléculaires, approximation identique à celle que nous avons employée dans l'étude des composés de la série de l'acénaphtylène [5]. On a tenu compte de l'intégrale de recouvrement en posant $S = 0{,}25$. Les symboles S ou A placés devant les coefficients correspondent à la symétrie ou l'antisymétrie par rapport au plan de symétrie de la molécule. Les figures 1 et 2 représentent respectivement la distribution des charges électriques (électrons π) et des indices de liaison mobile dans ces composés.

TABLEAU I

Energies des orbitales moléculaires dans les pléiadiènes

Composé	III	IV	V	VI
			S — 6,0734	— 6,2907
		S — 6,3266	A — 5,2494	— 5,0426
	S — 6,0559	A — 4,0000	A — 2,9786	— 2,9796
	A — 3,7741	A — 3,2791	S — 2,6360	— 2,6005
orbitales antiliantes	S — 2,5520	S — 2,8915	A — 1,9976	— 2,0536
	A — 2,3924	A — 1,8118	S — 1,4772	— 1,4568
	S — 1,3333	S — 1,3333	S — 1,3333	— 1,3333
	A — 0,8621	S — 0,5753	A — 0,9223	— 0,7392
	S — 0,5164	A — 0,5008	S — 0,2463	— 0,5658
$m = \frac{E - E^o}{\gamma}$				
	A 0,2274	A 0,4005	A 0,1273	0,2910
	S 0,8000	S 0,5728	A 0,7057	0,6785
orbitales liantes	A 0,8848	S 0,8000	S 0,8000	0,8000
	S 0,9302	A 0,9506	S 0,8901	0,8723
	A 1,2275	S 1,0497	A 0,9710	0,9944
	S 1,2292	A 1,2423	S 1,1117	1,1042
	S 1,5147	S 1,3333	A 1,2360	1,2365
		S 1,5536	S 1,3969	1,3857
			S 1,5314	1,5379

Les principales conclusions que l'on peut tirer de cette étude sont les suivantes :

1) La plus lointaine bande d'absorption du pléiadiène III ($N \rightarrow V_1 = 0{,}7438\,\gamma$) devrait manifester un


I. — Acénaphtylène.


II. — Fluoranthène.

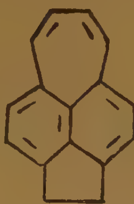

III. — Pléiadiène.


IV. — Acépléiadylène.


V. — Benzo-2,3 pléiadiène.


VI. — Benzo-3,4 pléiadiène.


VII. — Dibenzo-1,2,3,4 pléiadiène.


VIII. — Acépleiadiène.


IX. — Tetrahydro-1,2,3,4 pléiadiène.


X. — Acénaphtène.

effet bathochrome par rapport à la plus lointaine bande d'absorption de l'acénaphtylène ($N \rightarrow V_1 = 0{,}8563\ \gamma$). Cet effet bathochrome se produit toutefois d'une façon peu usuelle: on observe dans le pléiadiène, non seulement une élévation de la plus haute orbitale occupée (par rapport à sa position dans l'acénaphtylène), mais également une élévation, plus faible, de la plus basse orbitale libre. Il en résulte que cet effet bathochrome devrait s'accompagner d'une diminution du potentiel d'ionisation, mais d'une augmentation du potentiel de réduction.

2) A la différence de ce que l'on observe en passant de l'acénaphtylène au fluoranthène, le passage du pléiadiène III au benzopléiadiène V, s'accompagne d'une grande diminution de l'énergie de la transition $N \rightarrow V_1$ ($= 0{,}3736\ \gamma$ dans V) et devrait, par conséquent, correspondre à un fort déplacement bathochrome de la plus lointaine bande d'absorption. En revanche, le benzopléiadiène VI ($N \rightarrow V_1 = 0{,}8568\ \gamma$) devrait absorber vers des longueurs d'ondes plus courtes que le pléiadiène. C'est donc VI qui constitue dans cette série l'analogie du fluoranthène. (Cet effet hypsochrome devrait se poursuivre dans le dibenzo-1, 2, 3, 4 pléiadiène VII pour lequel on a $N \rightarrow V_1 = 1{,}0927\ \gamma$).

3) Comme les composés du groupe de l'acénaphtylène, les pléiadiènes devraient posséder un moment dipolaire permanent résultant de la distribution non homogène de leurs électrons π. Toutefois, les *moments des pléiadiènes devraient être dirigés en sens inverse des moments des acénaphtylènes correspondants*, phénomène qui est en accord avec nos résultats antérieurs sur la direction des déplacements des charges dans les cycles penta-et heptagonaux ([6]). Quant à la valeur numérique des moments, ils sont égaux, dans l'approximation de la figure 1, à 2, 3 D pour III, à 3,4 D pour V, et à 5,7 D pour IV. Curieusement, le moment du pléiadiène devrait donc être inférieur à celui de l'acénaphtylène (égal avec les mêmes approximations de calcul à 2,8 D), alors que celui du benzopléiadiène V devrait être supérieur à celui du fluoranthène. Le moment élevé de l'acépléiadylène IV est une conséquence naturelle de la tendance de charges de quitter le cycle heptagonal et de se concentrer dans le cycle pentagonal. Les moments réels de ces divers composés devraient naturellement être inférieurs aux moments évalués ici (voir à ce sujet réf. 1 et 5). On peut prévoir, pour le moment vrai, environ 0,6 D pour III, 0,8 D pour V et 1 D pour IV.

Le seul résultat théorique susceptible actuellement d'une vérification expérimentale a trait au spectre d'absorption du pléiadiène, mais même cette confrontation restreinte permet déjà d'arriver à une conclusion importante. Ainsi, l'acépléiadiène VIII est rouge, sa plus lointaine bande d'absorption, dont l'intensité est faible, s'étendant de 4.000 à 6.000 Å ($\lambda_{max} = 5.000$ Å, Log $E_{max} = 2{,}5$), On peut raisonnablement supposer que le pléiadiène lui-même absorberait pratiquement dans les mêmes limites car l'acénaphtène IX ne montre qu'un très léger effet bathochrome par rapport au naphtalène ([7]). Dans ces conditions l'approfondissement de couleur que l'on constate en passant de l'acénaphtylène, jaune

(λ_{max} = 3.900 Å) au pléiadiène, rouge, paraît, à première vue, plus grand que l'on aurait normalement penser observer. En supposant λ_{max} du pléiadiène situé vers 5.000 Å on trouve pour le γ_{spect} de ce composé (γ_{spect} des singulets), 27.000 cm^{-1}, contre 29.000 cm^{-1} dans l'acénaphtylène. Bien qu'une telle variation ne dépasse pas les limites du probable, nous n'avons pas encore observé jusqu'ici, dans une série de composés apparentés, une diminution de γ_{spect} avec un déplacement bathochrome de la plus lointaine bande d'absorption.

D'autre part, rappelons que l'une des conclusions principales auxquelles nous étions parvenus dans l'étude de l'acénaphtylène était que, par suite des tensions existant à l'intérieur de son noyau pentagonal [8] la conjugaison entre la double liaison et le cycle naphtalénique était partiellement interrompue. Dans ces conditions, on peut supposer que par suite de cet empêchement partiel de résonance, l'acénaphtylène absorbe vers des longueurs d'ondes plus courtes qu'il ne devrait le faire normalement. *Dans le pléiadiène, l'agrandissement du cycle conjugué*

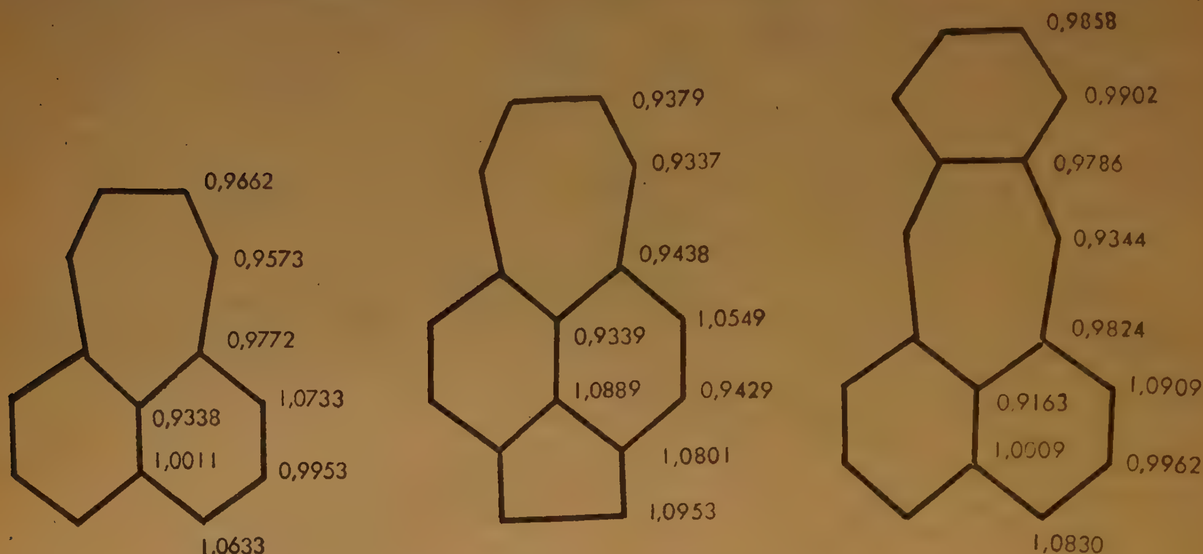


Fig. 1. — *Distribution des charges électriques.*

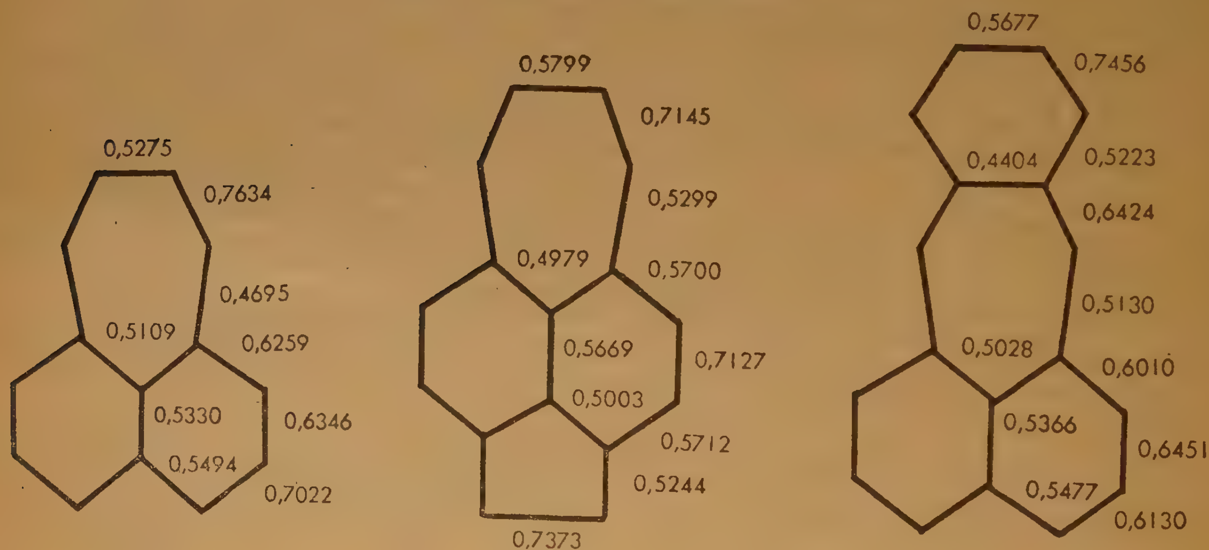


Fig. 2. — *Les indices de liaison mobile.*

impair doit éliminer les tensions internes et par conséquent, rétablir une résonance complète dans l'ensemble de la molécule. La couleur rouge de cette molécule n'est donc pas surprenante. Si la résonance était également libre dans l'acénaphtylène, ce composé serait probablement déjà orange ; en effet, en supposant que le γ_{spect} des singulets d'un acénaphtylène dépourvu des tensions serait du même ordre de grandeur que le γ_{spect} du pléiadiène, on trouve qu'un tel composé hypothétique devrait absorber vers 4.350 Å. Ajoutons que le tétrahydropléiadiène IX est, tout comme l'acénaphtène, incolore, ce qui est tout à fait normal.

Il faut s'attendre à ce que ce rétablissement d'une résonance libre se traduise également dans les autres propriétés physicochimiques des pléiadiènes et en particulier dans leurs moments dipolaires. Remarquons, en passant, que la direction du déplacement des charges dans le pléiadiène confirme, en principe, la proposition de LUMBROSO et MARSCHALK sur l'existence d'un moment de résonance dans le naphtalène-disulfure-1,8 [9].

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. PULLMAN, B. PULLMAN, E. D. BERGMANN, G. BERTHIER, E. FISCHER, Y. HIRSHBERG et J. PONTIS. — *J. de Chimie Physique*, 1951, **48**, 359.

(2) R. C. GILMORE et W. J. HORTON. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 1411.

(3) V. BOEKELHEIDE, W. E. LANGELAND et CHU-TSIN-LIN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 2432.

(4) Pour des études plus anciennes sur les dérivés du benzopléiadiène, voir M. FIESER et L. FIESER. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 3010.

(5) Pour des détails sur la méthode, voir B. PULLMAN et A. PULLMAN. — *Les théories électroniques de la chimie organique*, Masson, éditeurs, Paris 1952.

(6) G. BERTHIER et B. PULLMAN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **15**, D 457.

(7) R. N. JONES. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 2127.

(8) Voir à ce sujet J. W. BAKER. — *J. Chem. Soc.*, 1945, 258.

(9) H. LUMBROSO et Ch. MARSCHALK. — *J. de Chimie Physique*, 1951, **48**, 123.

LES DIBENZOPENTALÈNES

par B. PULLMAN*, Mme A. PULLMAN*, E. D. BERGMANN**, G. BERTHIER*, E. FISCHER**, Y. HIRSHBERG** et Mlle J. PONTIS*.

(*) Institut du Radium, 11, rue Pierre-Curie, Paris (Ve).
(**) The Weizmann Institute of Science, Rehovoth, Israel.

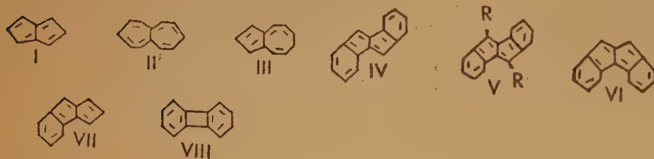
Manuscrit reçu le 3-10-51.

RÉSUMÉ

Bien que le pentalène lui-même soit inconnu, on connaît certains dérivés du dibenzopentalène, du type IV. Les auteurs ont étudié, par la méthode des orbitales moléculaires, les caractéristiques théoriques du benzopentalène et des deux dibenzopentalènes isomères : distribution des orbitales moléculaires, énergies de résonance, énergies et intensités de transitions spectroscopiques, distribution de charges électriques et des indices de liaison mobile, etc. Ils ont également préparé un dérivé particulièrement simple (diméthylé) V du dibenzopentalène IV, étudié son spectre d'absorption et mesuré son moment dipolaire. Les résultats de la théorie sont comparés dans la mesure du possible, avec ceux de l'expérience et des prédictions sont faites sur le comportement probable de ces molécules dans d'autres types de recherches physico-chimiques.

I. INTRODUCTION

Plusieurs groupes d'auteurs (1)-(6) se sont intéressés récemment aux caractéristiques théoriques de la structure électronique de l'hydrocarbure hypothétique *pentalène* I. Bien que ces études n'aient pas élucidé complètement les raisons de la non existence de ce composé, elles ont montré qu'il devrait être



caractérisé éventuellement par des propriétés très particulières, qui ne se retrouvent pas non seulement dans les hydrocarbures usuels, benzéniques et éthyléniques, mais même dans les autres groupes d'hydrocarbures aromatiques non benzénoïdes (comme les fulvènes, par exemple), sauf peut-être dans quelques composés aussi particuliers et par ailleurs également inexistants, comme par exemple le heptalène II. Parmi ces caractéristiques spéciales du pentalène, il faut signaler surtout les trois suivantes :

a) La fonction d'onde de l'état fondamental de la molécule, calculée par la méthode de la mésomérie (3), qui dans les composés benzénoïdes (et dans l'azulène III, par exemple) conserve la symétrie entière du squelette hydrocarboné, manifeste dans le pentalène (et dans l'heptalène) des propriétés d'antisymétrie qui, dans les autres molécules, ne sont associées qu'avec des états excités. Cela ne signifie pas, naturellement, que la distribution électronique de l'état fondamental du pentalène n'est pas symétrique, mais uniquement que la fonction d'onde de cet état change de signe lors de certaines opérations de symétrie alors que dans les composés usuels, elle conserve le même signe, pour les mêmes opérations.

b) Dans le pentalène (et l'heptalène) l'indice de la liaison binucléaire, évalué selon la définition de PENNEY est *négatif* (3). Un tel état de choses traduit une *répulsion* des électrons le long de cette liaison.

c) Le calcul par la méthode de LONDON de la susceptibilité diamagnétique du pentalène indique une *diminution* de la susceptibilité selon l'axe Oz, perpendiculaire au plan de la molécule, par suite de la délocalisation des électrons π (6). Dans les molécules conjuguées ordinaires, on observe, au contraire, une exaltation du diamagnétique.

Bien que le pentalène lui-même soit inconnu, on connaît certains dérivés simples du dibenzopentalène IV. Ce sont des diphensuccindadiènes du type V, avec R = alcoyle, aryle ou halogène (7). Leur existence indique que la non-existence de I ne correspond pas à une impossibilité de principe de production du système pentalénique, mais est liée plutôt à sa nature propre. D'autre part, on ne connaît jusqu'ici aucun dérivé du dibenzopentalène VI. Dans ces conditions, il nous a paru intéressant d'étudier les caractéristiques théoriques de deux dibenzopentalènes isomères pour essayer de déterminer, d'une part, les caractéristiques qui les différencient du pentalène,

d'autre part, les caractéristiques qui les différencient entre eux. La méthode de la mésomérie ne se prêtant pas facilement à l'étude des molécules aussi volumineuses, nous nous sommes bornés à les étudier uniquement par la méthode des orbitales moléculaires dans son approximation usuelle L.C.A.O. ([8]).

D'autre part, nous avons synthétisé et étudié un dérivé particulièrement simple du dibenzopentalène IV, le diméthyl-9-12 diphénsuccindadiène (V, R = CH_3) qui nous permettra d'examiner dans une certaine mesure l'accord entre les prévisions théoriques et les observations expérimentales.

II. RÉSULTATS THÉORIQUES

Le tableau I contient les énergies des orbitales moléculaires (compte tenu du recouvrement) dans le pentalène, les deux dibenzopentalènes isomères et également dans le benzopentalène VII, ce qui permet de déterminer l'évolution de certaines propriétés, dépendant de ces énergies, avec l'augmentation du nombre de noyaux benzéniques adjoints au cycle pentalénique. Les symboles S ou A placés devant les coefficients indiquent la symétrie ou l'antisymétrie vis-à-vis de la réflexion par rapport au plan de symétrie correspondant. La figure 1 représente la distribution des charges électriques et la figure 2 celle des indices de liaison mobile dans le pentalène et les dibenzopentalènes.

TABLEAU I

Energies des orbitales moléculaires

$m = \frac{E - \alpha_0}{\gamma}$	(y, x)			
			S — 5,2330	S — 5,5196
			A — 4,9760	A — 4,4255
		— 5,0864	A — 3,8238	S — 4,1053
		— 4,0243	S — 2,1426	S — 2,0911
Orbitales libres	Ax Sy — 4,0000	— 2,7713	A — 1,7583	A — 1,8379
	Sx Sy — 3,3180	— 1,8512	S — 1,4674	A — 1,3333
	Sx Ay — 2,1876	— 1,2691	A — 1,0752	S — 1,3000
	Ax Ay 0,0000	— 0,0411	S — 0,1191	A — 0,0000
	Sx Sy 0,4214	0,4095	S 0,4789	S 0,2758
Orbitales occupées	Ax Sy 0,8000	0,6750	A 0,5204	S 0,6741
	Sx Ay 1,0448	0,9168	S 0,8776	A 0,8000
	Sx Sy 1,4775	1,0002	A 0,8945	A 0,9578
		1,2781	A 1,0240	S 0,9937
		1,5318	S 1,1564	S 1,1690
			A 1,3833	A 1,3779
			S 1,5600	S 1,5612

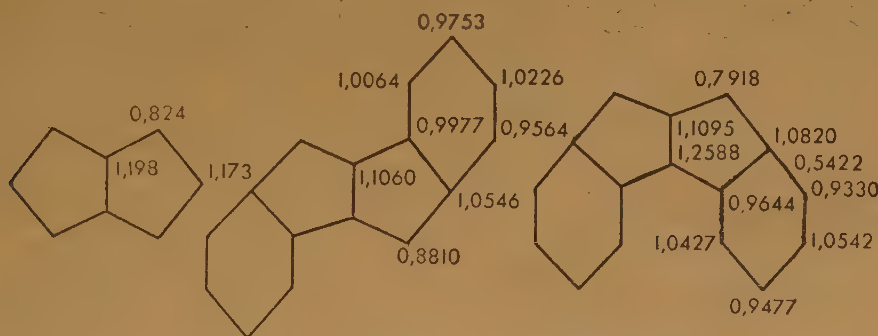


Fig. 1. — Distribution des charges électroniques

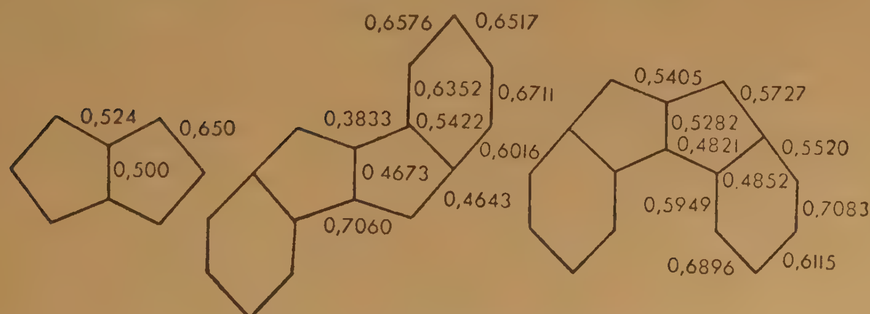


Fig. 2. — Les indices de liaison mobile

III. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX RELATIFS AU DIMÉTHYLDIBENZOPENTALÈNE (V, R = CH_3)

a) *Synthèse.*

Une excellente synthèse de l'acide diphényl-succinique a été décrite par Lapworth et McRae [9]. La cyclisation est effectuée d'après Roser [10] par chauffage à 130° avec 8 parties d'acide sulfurique concentré pendant 90 minutes. Recristallisation de la diphénsuccindanedione-9,12 dans l'alcool isopropylique ; F 212°. Le rendement est 5 g pour 40 g du diacide.

D'après Brand et Schlaeger [11] la dicétone est traitée avec le magnésien de l'iodure de méthyle et le carbinol ditertiaire (recristallisé dans le méthylcyclohexane, F 168° (dec.)) est déshydraté par un mélange bouillant d'acide formique et d'acide acétique. Recristallisé dans l'acétate de butyle, l'hydrocarbure fond à 212°.

b) *Spectre d'absorption ultra-violette.*

La figure 3 représente le spectre d'absorption ultraviolette du diméthyldibenzopentalène en solution dioxanique et le tableau II précise les détails numériques

TABLEAU II

Spectre de (V, R = CH_3)

λ (Å)	Log Em
4120	(4,09)
3890	(4,05)
3700	(3,76)
2820	(4,65)
2300	(4,23)

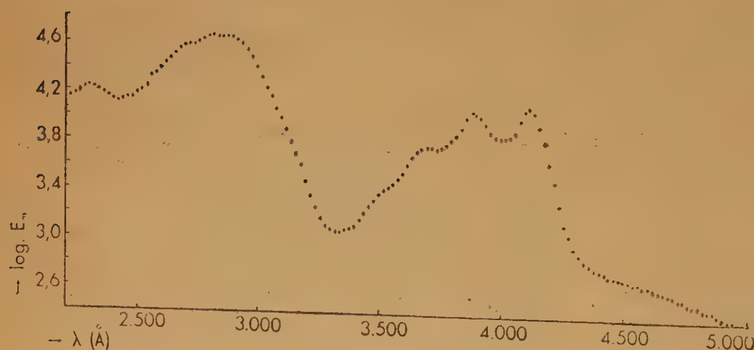


Fig. 3

Le spectre se décompose visiblement en deux bandes principales :

bande A, avec λ_{max} = 4.120 Å = 23.800 cm^{-1} et
bande B, avec λ_{max} = 2.820 Å = 35.200 cm^{1}

Les intensités totales de ces bandes définies par [8]

$$f_{exp} = 4.32.10^{-9} \int_D E\nu \, d\nu$$

sont égales respectivement à :

$$f_A = 0,146 \text{ et } f_B = 1,06$$

c) *Moment dipolaire.*

Mesuré par la technique, décrite antérieurement [12], le diméthyldibenzopentalène a un moment dipolaire permanent de l'ordre de 0.6 D. Les détails de mesures sont résumés dans les tableaux III et IV.

TABLEAU III

Constantes diélectriques, indices de réfraction, densités (solutions benzéniques, 30°)

ω × 10^5	Δε × 10^4	Δd × 10^5	Δn × 10^4
193	14		
490	36		
875	64		
1330	100	255	26
2080	—	400	41

TABLEAU IV

Constantes empiriques, réfraction moléculaire et moment dipolaire

C α ε_0	0,141
β	0,222
C' j n_o^2	0,114
R^D_{calc} (cc)	75,5
R^D_{obs} (cc)	86,5 ± 0,8
P_∞ (cc)	93,5
P_∞ — R^D_{obs} (cc)	7
μ (D)	0,6 ± 0,07

IV. DISCUSSION

Le tableau V précise quelques caractéristiques théoriques principales de nos différents composés, en particulier de IV :

TABLEAU V

		I	VII	IV	VI
Energie de résonance (en γ)		1,087	2,0228	2.9822	2,8128
Transition $N \rightarrow V_1$	ΔE [a]	0,4214	0,4506	0,5980	0,2758
	Q [b]	0		0	1,22
	D [c]	0		0	1,48
	f_{theor} [d]	0		0	
	Direction de polarisation	interdite		interdite	$\rightarrow$
Transition $N \rightarrow V_2$	ΔE	0,8000	0,7161	0,6395	0,6741
	Q	1,54		2,41	2,01
	D	2,36		5,80	4,06
	f_{theor}			2,21	
	Direction de polarisation	$\rightarrow$		y, 7° 45', x	$\rightarrow$
Anisotropie [e] diamagnétique	$\Delta\chi.10^{17}\ \gamma$	— 3,026		— 0,555	
	$\Delta\chi/\Delta\chi_{benz}$	— 2,526		— 0,463	

a) Energie de la transition en unités γ.
b) Moment de la transition.
c) Force dipolaire de la transition en $Å^2$.
d) Force oscillatrice de la transition, donnée par $f_{theor} = 1{,}085.10^{11}\nu$ D.
e) Voir réf. 6.

On remarque en premier lieu que, bien que leur énergie de résonance soit relativement faible, pour des molécules si volumineuses, elle est suffisamment élevée pour assurer à ces composés, une fois formés, une stabilité appréciable. En prenant pour γ la valeur de 40 kcal/mol. habituellement utilisée dans les calculs relatifs à l'état fondamental des molécules conjuguées, on trouve, en effet, une énergie de résonance de l'ordre de 43 Kcal/mol. pour I, de 120 Kcal/mol. pour IV et de 110 Kcal/mol. pour VI. Ainsi IV n'est que légèrement plus stable que VI et l'on peut espérer que l'on réussira à synthétiser également des dérivés simples de ce dernier composé.

La transition $N \rightarrow V_1$ est interdite dans I et dans IV, toutefois, elle n'est probablement plus interdite dans des composés du type V et entre autres dans notre diméthyldibenzopentalène. Dans ces conditions les deux bandes principales de ce dernier composé doivent correspondre aux transitions $N \rightarrow V_1$ et $N \rightarrow V_2$ de IV. Ce point de vue trouve une justification dans le calcul des intensités d'absorption. En effet, le f_{theor} de la transition $N \rightarrow V_2$ de IV s'accorde avec le $f_{exp.}$ de la bande B du diméthyldibenzopentalène à un facteur de correction près dont la valeur (= 0,48) est usuelle de la série des composés du type fulvénique [13]. Il peut être intéressant d'ajouter que la transition $N \rightarrow V_3$ de IV est également interdite et que la transition $N \rightarrow V_4$ est caractérisée par une force dipolaire très faible.

On remarque aussi que la série I, VII, IV constitue un nouvel exemple d'un groupe de composés devant manifester un effet hypsochrome naturel de la plus lointaine bande d'absorption avec l'agrandissement de dimensions du système conjugué. En effet, l'énergie de la transition $N \rightarrow V_1$ croît dans l'ordre I < VII < IV. Ce résultat a une signification pour l'étude du problème de la structure du dibiphénylène VIII, hydrocarbure synthétisé récemment par LOTHROP [14] et qui est isomère du benzopentalène VII.

Bien que la structure VIII du composé de LOTHROP paraisse être établie par des mesures aux rayons X et à la diffraction électronique [15], ILSE a postulé récemment [16] que ce composé était en réalité le benzopentalène VII. Or, la plus lointaine bande d'absorption du composé de LOTHROP étant situé à 3.197 Å [17], ce composé absorbe vers des longueurs d'ondes plus courtes que le dibenzopentalène IV. Nos résultats théoriques indiquant que VII devrait absorber vers des longueurs d'ondes plus grandes que IV, montrent que la théorie d'ILSE est probablement erronée. D'autre part, l'énergie calculée pour la transition $N \rightarrow V_1$ de VIII est de 0,9011 γ [18] et correspond bien à une absorption vers des longueurs d'onde plus courtes que dans IV.

Il est intéressant de souligner la faible valeur de l'énergie de la transition $N \rightarrow V_1$ dans le dibenzopentalène VI. Ce composé devrait absorber vers des longueurs d'ondes très grandes, beaucoup plus grandes que IV. Il n'est guère usuel d'observer une si grande différence dans le domaine d'absorption de deux isomères.

Un autre point particulier différencie encore les isomères IV et VI : alors que la plus basse orbitale libre de IV est antiliante ($m<0$), comme cela a lieu dans la quasi totalité d'hydrocarbures conjugués, elle est non liante ($m = 0$) dans VI, ainsi d'ailleurs que dans le pentalène lui-même. Il est toutefois peu probable que ce phénomène soit lié à l'instabilité éventuelle de I et de VI car on connaît d'autres hydrocarbures ayant la même caractéristique et qui sont néanmoins connus et stables (par exemple le *bis*-phénylènenaphtacène [19]). Un fait intéressant est que, du fait de la valeur nulle du coefficient m de la plus basse orbitale libre, le pentalène et le dibenzopentalène VI auraient, sur une électrode à gouttes de mercure, un potentiel de réduction égal à celui des radicaux libres benzénoïdes du type de triphénylméthyle [20]. On pourrait donc, à première vue, prendre ces composés pour des biradicaux. Or, il n'en est évidemment rien. Rappelons que les potentiels de réduction de radicaux libres ou des biradicaux non benzénoïdes, contenant un noyau conjugué pentagonal doivent en général être plus bas que ceux des radicaux libres ou des biradicaux benzénoïdes [21].

Dans un autre domaine, il est intéressant de constater que le dibenzopentalène IV devrait, tout comme le pentalène lui-même, être caractérisé par une valeur négative de $\Delta\chi$, c'est-à-dire que dans ce composé également la délocalisation des électrons mobiles doit correspondre à une diminution de la susceptibilité diamagnétique, selon l'axe Ox perpendiculaire au plan de la molécule. C'est un résultat curieux, dont la signification n'est pas tout à fait claire. Nous procédons à la mesure de l'anisotropie diamagnétique du diméthyl-9-12 diphensuccindadiène (*).

Finalement, remarquons que bien que le dibenzopentalène IV soit, comme tous les hydrocarbures aromatiques non benzénoïdes, caractérisé par une distribution non homogène de ses électrons mobiles la symétrie de cette molécule exclut, en principe, l'existence d'un moment dipolaire appréciable. L'existence d'un moment de 0,6 D dans le diméthyldibenzopentalène doit donc être attribuée à une déformation de cette symétrie. La nature de cette déformation n'est pas encore établie.

BIBLIOGRAPHIE

(1) C. A. COULSON et G. S. RUSHBROOKE. — *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1940, **36**, 193.
(2) J. SYRKIN et M. DIATKINA. — *Acta Physicochim. U.R.S.S.*, 1946, **21**, 641.
(3) D. P. CRAIG et A. MACCOLL. — *Nature*, 1948, **161**, 481 ; *J. Chem. Soc.*, 1949, 964.
(4) R. D. BROWN. — *Trans. Far. Soc.*, 1950, **46**, 146.
(5) G. BERTHIER et B. PULLMAN. — *Bull. Soc. Chim.* 1949, **16**, D. 90.
(6) G. BERTHIER, M. MAYOT et B. PULLMAN. — *J. de Physique et Le radium*, 1951, **12**, 652, 717 et sous presse.
(7) BRANDT et al. *Ber.*, 1912, **45**, 3071 ; 1920, **53**, 809, 815 ; 1922, **55**, 61 ; 1936, **69**, 2504. Pour un résumé, voir W. BAKER. — *J. Chem. Soc.*, 1945, **258**.
(8) Pour les détails sur la méthode, voir B. PULLMAN et A. PULLMAN. — *Les théories électroniques de la chimie organique.* Masson éditeurs, Paris, 1952.
(9) LAPWORTH et MC RAE. — *J. Chem. Soc.*, 1922, **121**, 1711.
(10) ROSER. — *Annalen*, 1888, **247**, 152. Cf. REIMER. — *Ber.*, 1881, **14**, 1802.
(11) BRAND et SCHLAEGER. — *Ber.*, 1923, **56**, 2541.
(12) E. D. BERGMANN et E. FISHER. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 1087.
(13) A. PULLMAN, B. PULLMAN, E. D. BERGMANN, G. BERTHIER, Y. HIRSHBERG et J. PONTIS. — *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **18**, 702.
(14) W. C. LOTHROP. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 1187 ; 1942, **64**, 1698.
(15) J. WASER et V. SCHOMAKER. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 1451 ; J. WASER et C. S. LU, *ibid.*, 1944, **66**, 2035.
(16) ILSE. — *Z. Naturf.*, 1950, **5 a**, 469.
(17) CARR, PICKETT et VORIS. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 3231.
(18) Voir réf. 8.
(19) A. PULLMAN, B. PULLMAN, E. D. BERGMANN, G. BERTHIER, E. FISCHER, Y. HIRSHBERG et J. PONTIS. — *J. de Chimie Physique*, 1951, **48**, 359.
(20) A. MACCOLL. — *Nature*, 1949, **163**, 178 ; A. PULLMAN, B. PULLMAN et G. Berthier. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 591.
(21) E. D. BERGMANN, G. BERTHIER, A. PULLMAN et B. PULLMAN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 1079.

(*) Cette mesure vient d'être effectuée et confirme le caractère très particulier du cycle pentalénique (voir E. D. BERGMANN, J. HOARAU, A. PACAULT, A. PULLMAN et B. PULLMAN, *J. de Physique et le Radium*, sous presse).

DIFFÉRENCE DANS LA RÉTENTION DES ISOMÈRES NUCLÉAIRES DU ^{80}Br A LA SUITE DE LA CAPTURE RADIATIVE DES NEUTRONS THERMIQUES ET DE RÉSONANCE

par P. C. CAPRON et E. CRÈVECŒUR.
Institut Interuniversitaire de Physique Nucléaire, Université de Louvain, Louvain (Belgique).

Manuscrit reçu le 11-10-51

SOMMAIRE

En multipliant le nombre d'expériences, on a pu montrer que les rétentions des deux isomères du brome 80 sont différentes. Pour un lavage donné et une distance source liquide de deux centimètres, on trouve pour les neutrons lents (sans cadmium) : r(18 min) = 0,50 ± 0,06, r (4.4 hr) = 0,65 ± 0,03.

On a montré aussi que les rétentions varient d'une façon relative en fonction de l'énergie des neutrons incidents. On trouve un rapport r(18 min)/r(4.4 hr) variant de 0,76 ± 0,03 à 0,89 ± 0,02 pour les expériences sans cadmium et de 0,76 ± 0,01 à 1,06 ± 0,03 pour les expériences avec cadmium.

Des variations dans la rétention impliquent une différence dans l'énergie de recul des noyaux. On espère trouver par l'étude de la rétention dans le monobromebenzène dilué par du benzène, le moyen de mesurer les énergies de liaison pour les différents niveaux de capture produits en fonction de l'énergie des neutrons.

I. INTRODUCTION

On a pu montrer précédemment que les isomères nucléaires du brome 80 sont formés dans différents niveaux de capture (1) (2), et qu'il existe une différence dans l'énergie de recul de ces isomères à la suite de l'émission du rayon gamma de capture (3).

L'énergie des rayons gamma accompagnant la transition isomérique a été bien étudiée grâce au fait que ce rayonnement est fortement converti. Au contraire, l'énergie des rayons gamma de capture, c'est-à-dire celle qui concerne le passage de l'état excité dans le noyau complexe jusqu'aux deux états isomériques, n'a pas été déterminée avec exactitude jusqu'à présent.

Les méthodes utilisées jusqu'ici (4), surtout si l'émission du rayonnement gamma se fait en cascade, ne peuvent guère être utilisées dans le cas du brome 80 formé à partir de neutrons provenant d'une source de radium-béryllium.

Etant donné la difficulté de déterminer de façon absolue l'énergie des rayons gamma de capture, on peut estimer intéressant d'étudier cette énergie de façon comparative. C'est le cas dans la formation des paires isomériques.

Cette étude comparative peut se faire par une méthode très indirecte : celle de la rétention dans les liquides (5).

La rétention est définie comme le rapport du nombre d'atomes radioactifs restant dans le liquide irradié après lavage, au nombre total d'atomes radioactifs formés. En effet, après irradiation, dans un liquide organique comme le monobromebenzène : C_6H_5Br, le brome radioactif peut être soit à l'état de brome lié dans la molécule : $C_6H_5Br^+$, soit à l'état de Br^+ libre qui est soluble dans l'eau.

Si les énergies de recul des isomères du brome ne sont pas identiques, on doit trouver une différence dans leur rétention (6). Bien que la théorie des réactions des atomes de recul dans les liquides ne soit pas encore arrivée à son stade définitif (7) (8), les auteurs semblent montrer que, dans certains cas, la rétention est fonction de l'énergie de recul.

En admettant que ces vues théoriques soient confirmées on peut s'attendre à trouver par des effets de dilution l'énergie de recul et par conséquent de liaison.

Tout ceci pour autant que l'on ne considère qu'un processus primaire d'ordre purement mécanique à l'exclusion d'un effet chimique ou physique secondaire important (9).

En particulier, si l'ionisation de l'atome de recul était liée à son énergie, cet effet secondaire pourrait influencer la rétention.

Ayant eu l'occasion de montrer qu'à la suite de la capture du neutron l'énergie de recul du brome isomérique ^{80}Br (18 min) est différente de celle du brome isomérique ^{80}Br (4.4 hr) (3), il est logique d'essayer de retrouver une conclusion identique en montrant que les rétentions des deux isomères sont différentes. De même, ayant montré que les niveaux de capture varient avec l'énergie des neutrons inci-

dents, on a cherché à voir si les rétentions varient avec cette énergie [1].

Parmi les auteurs qui ont étudié la rétention soit de l'isomère ^{80}Br (18 min) soit de l'isomère ^{80}Br (4.4 hr) dans divers composés bromés, seuls C.S. Lu et S. Sugden [10] font mention d'une étude comparative extrêmement sommaire des deux isomères. Voici résumés dans un tableau les différents résultats trouvés dans la littérature :

Auteurs	Prod.	Substance ajoutée avant irradiation	Agent d'extraction	Rét. %	Isomère
C. S. Lu et Sugden [10]	$C_2H_4Br_2$	—	5 % H_2SO_4	53	4.4 hr
	»	4 % $C_6H_5NH_2$	5 % H_2SO_4	38	»
	»	—	H_2O	55	18 min.
	»	—	5 % HCl	57	»
	»	—	5 % H_2SO_4	60	»
	»	4 % $C_6H_5NH_2$	H_2O	29	»
	»	4 % $C_6H_5NH_2$	5 % HCl	19	»
	C_6H_5Br	—	H_2O	80	»
	»	—	5 % HCl	70	»
	»	4 % $C_6H_5NH_2$	5 % HCl	24	»
Gluckauf et Fay [11]	CH_2Br_2	—	—	67	
	$CHBr_3$	—	—	69	
W. Libby [12]	C_2H_5Br	—	—	75	4.4 hr
	CBr_4	—	—	60	»

D'après ces données, on voit immédiatement que ces auteurs ont travaillé dans des conditions expérimentales fort variables, soit avec des produits différents, soit avec des agents d'extraction différents. Manifestement, d'après les résultats de la littérature, on ne peut savoir si les isomères du brome ont des rétentions différentes ou non.

Dans le présent travail, on a étudié la formation des deux isomères du brome de façon comparative pour répondre aux deux questions :

1° Existe-t-il une différence dans les rétentions des isomères du brome ?

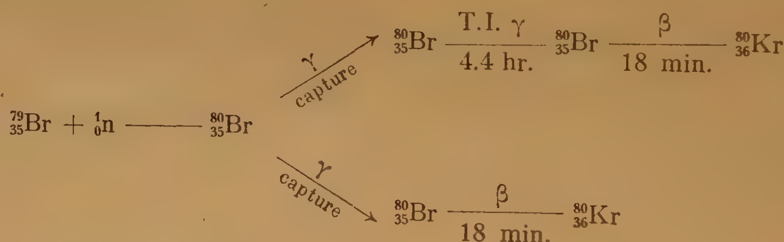
2° Les rétentions restent-elles les mêmes avec l'énergie des neutrons incidents ?

Une réponse positive aux deux questions posées implique l'existence d'une différence dans l'énergie des rayons gamma de capture, non seulement entre les deux isomères, mais pour chacun de ceux-ci, en fonction de l'énergie des neutrons incidents.

Si la rétention est identique pour les deux isomères, les rapports des activités ^{80}Br (18 min)/^{80}Br (4.4 hr) (*) mesurés dans le liquide non lavé ainsi que dans le liquide lavé et les eaux de lavage doivent rester les mêmes. Au contraire, si la rétention n'est pas identique, les rapports d'activité des deux isomères seront différents tant pour le liquide non lavé que pour le liquide lavé et les eaux de lavage.

II. DISCUSSION DE LA MÉTHODE

Rappelons que dans le cas du brome, le schéma de désintégration peut se représenter de la façon suivante :



Dans ce travail seul nous intéresse le comportement des deux isomères formés directement après l'émission du rayon gamma de capture à l'exclusion du comportement du ^{80}Br (18 min) formé indirectement par transition isomérique (*). Il faut dès lors se mettre en garde contre :

A. Une erreur possible en provenance de la T.I.

B. Une erreur possible en provenance de la concentration du ^{80}Br (18 min) sur les parois du compteur.

A. Erreur possible en provenance de la T.I.

Si l'on envisage les schémas de désintégration des deux isomères, on voit que le ^{80}Br (18 min) est mesuré comme tel. Au contraire pour le ^{80}Br (4.4 hr) il faut envisager le schéma de filiation suivant :



(*) T. I. = transition isomérique.

(*) Dans la suite du travail, on désigne par la lettre *R* le rapport des activités ^{80}Br (18 min)/^{80}Br(4.4 hr).

Le ^{80}Br (4.4 hr) est mesuré indirectement au compteur de Geiger par la radioactivité du ^{80}Br (18 min) provenant de la T.I. Puisque tel est le cas, il faut être bien assuré que l'équilibre radioactif est établi. Comme le ^{80}Br (18 min) a une double origine, nous désignons par la lettre l ou L le ^{80}Br (18 min) d'origine primaire, et par la lettre q ou Q le ^{80}Br (18 min) d'origine secondaire, c'est-à-dire de T. I.

Soit q_t^T l'activité du ^{80}Br (18 min) qui par T.I. provient du ^{80}Br (4.4 hr) que l'on désigne par p_t^T.

On a :

$$q_t^T = p_O^T \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) + n_0\lambda_1 \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} (a_T - b_T)\, e^{-\lambda_2 t} \qquad (1)$$

où : p_O^T est la quantité de ^{80}Br (4.4 hr) qui meurt par unité de temps au temps zéro après une durée d'irradiation T.

n_O est le nombre de noyaux ^{80}Br (4.4 hr) formé par unité de temps.

$n_O a_T = P_O^T$ = la quantité de ^{80}Br (4.4 hr) présente.

λ_1 est la constante de désintégration du ^{80}Br (4.4 hr).

λ_2 est la constante de désintégration du ^{80}Br (18 min)

$$a_T = \frac{1 - e^{-\lambda_1 t}}{\lambda_1} \quad \text{et} \quad b_T = \frac{1 - e^{-\lambda_2 t}}{\lambda_2}$$

Nous cherchons à comparer la quantité de ^{80}Br (4.4 hr) qui meurt au temps zéro, soit p_O^T, et la quantité de ^{80}Br (18 min) primaire qui meurt au temps zéro, soit l_O^T.

$$p_O^T = P_O^T.\lambda_1 = n_O.a_T.\lambda_1$$

$$l_O^T = L_O^T.\lambda_2 = n'_O.b_T.\lambda_2$$

n_O et n'_O sont directement proportionnels aux sections efficaces de capture des ^{80}Br (4.4 hr) et ^{80}Br (18 min).

Dans le présent exposé, ainsi que dans les travaux précédents, la grandeur physique la plus importante et sur laquelle joue toute l'argumentation est le rapport des activités du ^{80}Br (18 min) primaire l_O^T au ^{80}Br (4.4 hr) p_O^T soit :

Etant donné que le calcul des expériences donne directement la valeur $q_O^T = p_O^T \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1}$ où $\frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} = 1{,}073$, dans les calculs on a considéré le rapport :

$$R = \frac{l_O^T}{q_O^T} = \frac{R'}{1{,}073}$$

A la vue de ce qui précède, examinons ce qui se passe dans les liquides après le lavage :

1° *Mesure du liquide non lavé.*

Dans le monobromebenzène irradié se trouve :

— le ^{80}Br (18 min) formé directement sous forme libre ou lié ;

— le ^{80}Br (4.4 hr) sous forme libre ou lié avec son ^{80}Br (18 min) de T.I. sous forme libre ou lié, mais nécessairement en équilibre pour autant que l'irradiation ait été assez longue.

Dans ce cas, il n'y a pas de difficulté pour la mesure du ^{80}Br (4.4 hr) si l'on a laissé le ^{80}Br (18 min) primaire se décomposer ce qui est pratiquement le cas après 180 minutes.

2° *Mesure des eaux de lavage.*

Celles-ci contiennent les isomères radioactifs à l'état libre, c'est-à-dire ce qu'on a pu extraire par un lavage à l'eau. En ce qui concerne le ^{80}Br (18 min) libre, on ne peut savoir quelle est la part de celui qui a été formé primairement et la part de celui qui a été formé secondairement en provenance de la T.I. du ^{80}Br (4.4 hr) libre ou lié.

Envisageons les deux cas extrêmes :

a) Si le ^{80}Br (4.4 hr) libre ou lié donne exclusivement du ^{80}Br (18 min) libre, une partie de ce dernier

$$R' = \frac{l_O^T}{p_O^T} = \frac{\sigma_c\,(18\text{ min}) \,.\, b_T \,.\, \lambda_2}{\sigma_c\,(4.4\text{ hr}) \,.\, a_T \,.\, \lambda_1} = \frac{\sigma_c\,(18\text{ min}) \,.\, (1 - e^{-\lambda_2 t})}{\sigma_c\,(4.4\text{ hr}) \,.\, (1 - e^{-\lambda_1 t})}$$

La difficulté est de ne pas faire d'erreur dans la détermination de p_O^T qu'on ne connaît que par la mesure de q_O^T de l'équation (1).

Si dans cette équation on considère des temps t plus grands que 180 minutes, le facteur $e^{-\lambda_2 t}$ s'annule et elle se réduit à :

$$q_t^T = p_O^T \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} e^{-\lambda_1 t}$$

est mesurée comme du ^{80}Br (4.4 hr) : c'est la partie de ^{80}Br (18 min) libre en équilibre avec le ^{80}Br (4.4 hr) libre. L'autre partie de ^{80}Br (18 min) libre provenant du ^{80}Br (4.4 hr) lié est mesurée comme du ^{80}Br (18 min) et ne peut être distinguée du ^{80}Br (18 min) formé primairement. Dans ce cas le rapport des activités est plus grand que le rapport théorique de formation des isomères et la rétention du ^{80}Br (18 min) primaire apparaît plus petite que la réalité.

b) Si tout le ^{80}Br (4.4 hr) libre ou lié donne exclusivement du ^{80}Br (18 min) lié, au début de la mesure des eaux de lavage il ne se marque pas de ^{80}Br (4.4 hr). Il faut attendre 75 minutes pour que l'équilibre soit rétabli.

Mais les cas extrêmes envisagés ne répondent pas à la réalité. La quantité de ^{80}Br (18 min) libre provenant de la T.I. a été trouvée égale à 20 % seulement, chiffre qui n'est pas en désaccord avec celui donné par LIBBY : 40 % travaillant avec du C_2H_5Br [13].

Puisque nous voulons connaître la quantité de ^{80}Br (18 min) libre formée primairement, pour résoudre ce problème par la mesure des eaux de lavage, il faudrait connaître auparavant les quantités respectives de ^{80}Br (4.4 hr) à l'état libre et à l'état lié, et combien celles-ci donnent par T.I., de ^{80}Br (18 min) libre ou lié. Comme ces données nous font défaut, l'examen des eaux de lavage n'a pas été entrepris dans cette étude qui concerne la rétention.

Si on admet que le ^{80}Br (18 min) en équilibre avec le ^{80}Br (4.4 hr) est cent pour cent à l'état libre, certaines corrections doivent être appliquées. En effet, le ^{80}Br (4.4 hr) risque de ne pas se mesurer intégralement au début de la mesure du liquide lavé. D'autre part, comme le ^{80}Br (18 min) est calculé par la soustraction du ^{80}Br (4.4 hr) de l'activité totale, on risque également d'obtenir une activité de ^{80}Br (18 min) trop petite.

Si P_O^T est le nombre de ^{80}Br (4.4 hr) présent à l'origine après une irradiation T, au temps t après l'irradiation on a :

$$P_t^T = P_O^T . e^{-\lambda_1 t} \qquad (2).$$

Si le ^{80}Br (4.4 hr) ne subissait pas de T.I. telle serait la formule à appliquer. Mais comme il subit la T. I. et qu'il est mesuré en tant que ^{80}Br (18 min) avec une période apparente de ^{80}Br (4.4 hr) à partir de l'établissement de l'équilibre, la formule à appliquer est :

$$Q_t^T = P_O^T \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) + n_O \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \left(\frac{1 - e^{-\lambda_1 t}}{\lambda_1} - \frac{1 - e^{-\lambda_2 t}}{\lambda_2} \right)$$

3° *Mesure du liquide lavé.*

Il contient les isomères radioactifs à l'état lié, c'est-à-dire la partie qui n'a pu être extraite par un lavage à l'eau.

Envisageons les deux cas extrêmes :

a) Le ^{80}Br (4.4 hr) libre ou lié donne par T.I. exclusivement du ^{80}Br (18 min) libre. Ce dernier aura été enlevé par le lavage et au début de la mesure du liquide lavé il ne se marque pas de ^{80}Br (4.4 hr). Il faut attendre la formation du ^{80}Br (18 min) de T.I. pour que le ^{80}Br (4.4 hr) se marque. On remédie à cet inconvénient en ne considérant pour la détermination de l'activité du ^{80}Br (18 min) que les mesures faites après que l'équilibre est réalisé.

b) Le ^{80}Br (4.4 hr) libre ou lié donne, par T.I., exclusivement du ^{80}Br (18 min) lié. Celui-ci reste dans le liquide lavé. Une partie de ce dernier est mesurée comme du ^{80}Br (4.4 hr) : c'est la partie de ^{80}Br (18 min) lié en équilibre avec le ^{80}Br (4.4 hr) lié. La partie de ^{80}Br (18 min.) lié provenant du ^{80}Br (4.4 hr) libre est mesurée comme du ^{80}Br (18 min) et ne peut être distinguée du ^{80}Br (18 min) formé primairement.

Dans ce cas, le rapport des activités R est plus grand que le rapport théorique de formation des isomères et la rétention du ^{80}Br (18 min) apparaît plus grande que la réalité.

Comme nos expériences ont montré que 20 % seulement du ^{80}Br (18 min) de T.I. se trouve à l'état libre, il suffit de tenir compte de ces données dans les calculs.

Si par un lavage à l'eau, on suppose enlever tout le ^{80}Br (18 min) de T.I. formé pendant l'irradiation, l'équation se réduit à :

$$Q_t^T = P_O^T \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \qquad (3).$$

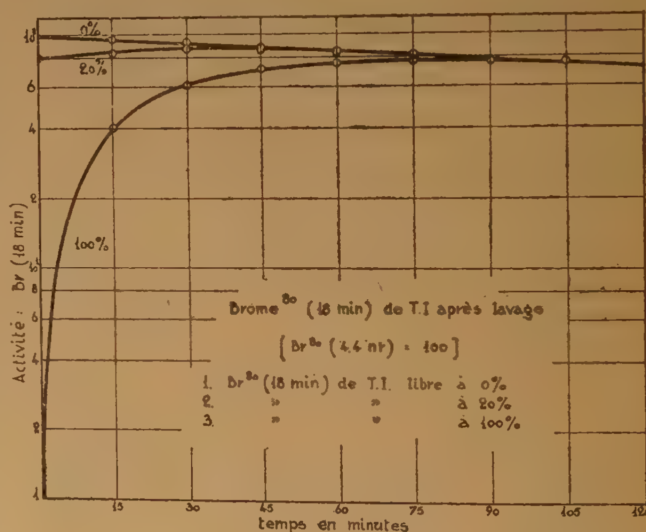


Fig. 1.

En appliquant les équations (2) et (3) pour différents temps t après une irradiation de T = 180 minutes on a les résultats suivants et représentés dans la figure 1.

t	P_t	Q_t
0	1,0000	1,0000 — 1,0000 = 0
15	0,9614	0,9614 — 0,5613 = 0,4001
30	0,9243	0,9243 — 0,3151 = 0,6092
45	0,8886	0,8886 — 0,1768 = 0,7118
60	0,8543	0,8543 — 0,0993 = 0,7550
75	0,8213	0,8213 — 0,0557 = 0,7656
90	0,7896	0,7896 — 0,0313 = 0,7583
105	0,7592	0,7592 — 0,0176 = 0,7416
120	0,7298	0,7298 — 0,0098 = 0,7200
135	0,7016	0,7016 — 0,0055 = 0,6961
150	0,6745	0,6745 — 0,0031 = 0,6714

Si l'on intègre les mêmes équations entre les temps 15 et 150 on obtient :

$$P_{t_2} - P_{t_1} = P_0 \int_{15}^{150} e^{-\lambda_1 t}\, dt = 109,$$

$$Q_{t_2} - Q_{t_1} = P_0 \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \int_{15}^{150} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t})\, dt = 94,8$$

Le rapport 94,8/109,3 = 0,8673 indique la déficience de la mesure du ^{80}Br (4.4 hr) dans l'hypothèse où 100 % de ^{80}Br (18 min) est mis à l'état libre par T.I.

Comme les expériences montreront que 20 % de ce ^{80}Br (18 min) est à l'état libre, le coefficient de correction passe de 0,8673 à 0,973.

Aucune correction n'a été appliquée aux calculs, car ce chiffre de 0,973 est lui-même trop petit. En effet, les 20 % de ^{80}Br (18 min) libre ont une double origine dont il est impossible de déterminer les parts respectives, bien que l'on sache que seule la part provenant du ^{80}Br (4.4 hr) lié doit entrer en ligne de compte.

B. Erreur possible a cause du ^{80}Br (18 min) en provenance de la T.I. qui vient se concentrer sur les parois du compteur de Geiger, dans une mince pellicule d'eau.

On pourrait craindre que le liquide lavé n'étant pas parfaitement sec, l'eau restant dans le liquide vienne former une mince pellicule sur les parois de verre du compteur de Geiger. Cette eau aurait pour effet de dissoudre le ^{80}Br (18 min) de T.I. en le concentrant sur la paroi du compteur. Les électrons de désintégration auraient une efficacité plus grande que si le corps radioactif était distribué uniformément dans le liquide. De ce fait, le ^{80}Br (4.4 hr) apparaîtrait plus actif et montrerait une rétention trop grande.

Puisque la rétention du ^{80}Br (4.4 hr) est trouvée plus grande que celle du ^{80}Br (18 min) primaire, il est nécessaire de répondre à cette objection. Le principe général de la réponse est d'utiliser deux compteurs de Geiger à liquide dans lesquels les rapports de surface de pellicule d'eau et de volume de liquide soient différents (fig. 2). Si les résultats obtenus sont

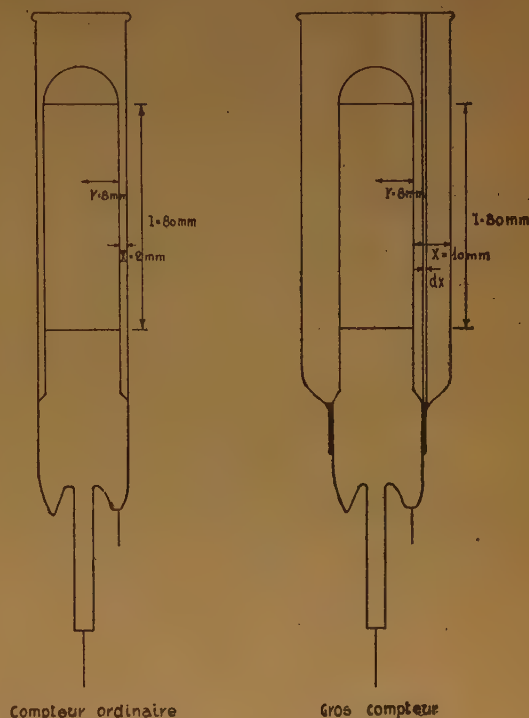


Fig. 2.

effectivement faussés par la concentration du ^{80}Br (18 min) de T.I. dans la pellicule, on doit s'attendre à trouver un effet accentué, c'est-à-dire une rétention plus grande du ^{80}Br (4.4 hr) là où augmente le rapport volume du liquide/surface de la pellicule. Considérons deux compteurs à liquide ne différant que par l'épaisseur de liquide.

Première hypothèse.

Si on admet l'activité répartie uniformément dans tout le liquide, l'activité observée δA due à une pellicule concentrique d'épaisseur dx à la distance x est : [14]

$$\delta A = \pi . (x + r) . l . A_0 . e^{-\mu x} . dx.$$

où A_0 est le nombre de désintégrations par centimètre cube de liquide et par unité de temps.

μ est le coefficient d'absorption moyen des particules beta du produit considéré.

l est la longueur du compteur de Geiger.

r est le rayon.

x est la distance entre la paroi du compteur et la pellicule considérée.

L'activité *réelle* est égale à :

$$A_t = A_O \,.\, \text{volume} = A_O.\pi.l.\ [(r+x)^2 - r^2)] \quad (4)$$

L'activité mesurée est égale à :

$$A_{m1} = \int_O^x \pi.(r+x).\ l.\ A_O.e^{-\mu x}.dx.$$

$$A_{m1} = \frac{\pi.l.r.A_O}{\mu}(l - e^{-\mu x}) + \frac{\pi.l.A_O}{\mu^2}(l - \mu.x.e^{-\mu x} - e^{-\mu x}) \quad (5)$$

Deuxième hypothèse.

Si on admet l'activité répartie rien que sur les parois, le nombre de désintégrations par centimètre cube et par unité de temps A'_O multiplié par le volume pelliculaire doit donner la même activité réelle que si l'activité était répartie uniformément dans le liquide :

$$A_t = A'_O\ [2\pi.r.l.dx + 2.\pi.\ (r+x).\ l.\ dx] \quad (6)$$

Le premier terme représente le volume pelliculaire de la couche de liquide sur la paroi interne du compteur et le second terme celui de la paroi externe du compteur. En égalant les équations (4) et (6) on tire la valeur de l'activité *réelle* :

$$A'_O = \frac{A_O.\pi.l.\ (2rx + x^2)}{2.\pi.l.\ dx.\ (2r + x)} \quad (7)$$

L'activité *mesurée* est égale à la somme de deux termes : $\delta A'$ activité de la pellicule sur la paroi interne du compteur et $\delta A''$ activité de la pellicule sur la paroi externe du compteur.

$$A_{m2} = \delta_{A'} + \delta_{A''}$$

$$\delta'_A = \pi.r.l.A'_O.dx$$

$$\delta''_A = \pi.(r + x).\ l.A'_O e^{-\mu x}.dx$$

et l'on a donc :

$$A_{m2} = \pi.l.[r.dx + (r+x).e.^{-\mu x}\,dx)\ A'_O \quad (8)$$

Si l'on remplace A'_O par sa valeur donnée en fonction de A_O par l'équation (7) et si l'on pose $A_O.\pi.l = 1$, les équations (5) et (8) deviennent :

$$A_{m1} = \frac{r}{\mu}(-e^{-\mu x}) + \frac{1}{\mu^2}(1 - \mu.x.e^{-\mu x} - e^{-\mu x}) \quad (5')$$

$$A_{m2} = \frac{(2rx + x^2)\,r + (r+x).\ e^{-\mu x}}{2\ (2r + x)} \quad (8')$$

Prenons deux compteurs de Geiger semblables, mais dont l'épaisseur de la couche liquide (x) vaut pour l'un x = 0,2 cm (compteur ordinaire) et pour l'autre x = 1,0 cm (gros compteur). Pour appliquer les équations (5') et (8') aux deux compteurs envisagés il faut connaître la valeur du coefficient d'absorption moyen μ des particules beta dans le monobromebenzène. En prenant $\mu = 10\ cm^{-1}$ (voir note ci-dessous), on trouve comme activités mesurées :

— dans la première hypothèse (équation 5') :
compteur ordinaire : $A_{m1} = 0{,}07515$
gros compteur : $A'_{m1} = 0{,}09$

— dans la seconde hypothèse (équation 8') :
compteur ordinaire : $A_{m2} = 0{,}0935$
gros compteur : $A'_{m2} = 0{,}40.$

Si la première hypothèse est vraie, les activités mesurées avec le gros compteur et le compteur ordinaire doivent être dans le rapport :

$$\frac{0{,}090}{0{,}075} = 1{,}2$$

Si la seconde hypothèse est vraie, les activités mesurées seront dans le rapport :

$$\frac{0{,}4000}{0{,}0935} = 4{,}3$$

Les résultats montreront que la seconde hypothèse est fausse et que l'effet pelliculaire est pratiquement inexistant.

Remarquons que les calculs repris ci-dessus ont été faits avant les expériences, et que dans le choix de la valeur de μ on n'a pas été guidé par d'autres motifs que ceux exprimés dans la note ci-dessous.

Note.

En considérant les données de la littérature, et puisque les électrons du brome ont une énergie de 2.3 Mev, on trouve [15] :

Produit	Mev.	μ dans Al en cm^{-1}.
Ra E — β	1,17	45,5
Th C — β.	2,20	21
U X_2	2,3	18

Puisque d'autre part « Lenard a montré que pour les rayons cathodiques le rapport μ/ρ varie peu avec la densité ρ de la matière absorbante. Il en est de même pour les rayons beta » [16].

La densité de l'Al étant de 2,7 et celle du C_6H_5Br de 1,5, en prenant pour les rayons beta dans l'Al $\mu = 20$, on trouve :

$$\mu_{(C_6H_5Br)} = \frac{20 \times 1{,}5}{2{,}7} = 11{,}1$$

et si l'on prend μ = 18 on aura :

$$\mu_{(C_6H_5Br)} = \frac{18 \times 1,5}{2,7} = 10,0$$

III. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

L'irradiation se fait dans un cylindre de paraffine de 39 centimètres de diamètre et de 45 centimètres de hauteur. Une source de Ra + Be de 1.400 millicuries pénètre dans ce cylindre par une ouverture pratiquée à 20 centimètres de la base. Au-dessus de la source, une ouverture cylindrique de 10 centimètres de diamètre permet d'introduire un vase de berlin contenant le liquide à irradier. Au-dessus du liquide le vase de berlin est également rempli de paraffine. Par des cylindres de paraffine de 10 centimètres de diamètre et de 2, 3 ou 5 centimètres de hauteur on peut régler la distance source-liquide (fig. 3). Le liquide peut être protégé de toute part par une feuille de cadmium. La source est portée par un parallélépipède en plexiglas de 4 × 7 × 2,5 centimètres. Les sources cylindriques de 200 millicuries chacune y sont disposées verticalement (hauteur : 2,4 centimètres ; diamètre : 1,2 centimètre). Dans les résultats obtenus on n'a pas fait de corrections pour la ponctualité de la source. Les lectures de l'activité sont faites toutes les trois minutes à partir de la douzième minute jusqu'à la soixantième minute et ensuite toutes les quinze minutes jusqu'à la minute 300 ou 480.

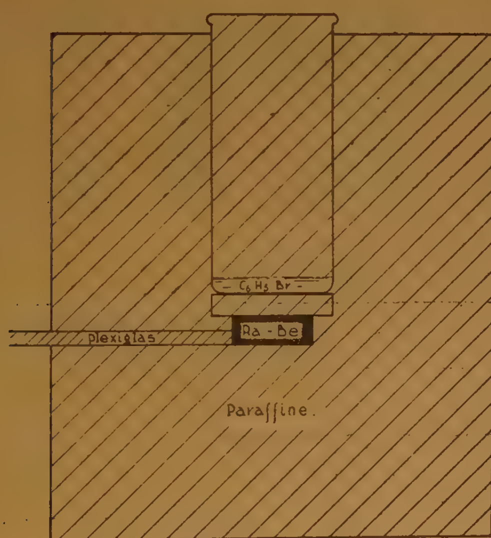


Fig. 3.

Le liquide est tantôt mesuré comme tel, tantôt mesuré comme du liquide lavé. L'extraction des bromes libres est faite en ajoutant au liquide irradié un volume d'eau distillée dans le rapport de 1 ou de 1,25 et en agitant mécaniquement ou manuellement pendant trois minutes. On laisse reposer trois minutes avant de mesurer le liquide lavé.

Quant au ^{82}Br (36 hr) des expériences préliminaires ont montré qu'il ne fallait pas en tenir compte, étant donné la très faible activité de cet isotope, chose bien compréhensible si l'on considère les durées d'irradiation (de 9 à 180 minutes) et la petite énergie des rayons beta émis par cet isotope.

Les activités sont mesurées par des compteurs GEIGER du type « Nucleonic Equipment » Twentieth Century à liquide type M 6. Un scale de 64 est suivi d'un enregistreur mécanique L.K.B. Le temps de résolution de l'ensemble de l'appareil est de 3×10^{-4} minute en scale de 64. L'application des corrections dues au temps de résolution a été faite sur plusieurs cas. La pratique a montré que cette correction est plus petite que les erreurs expérimentales et elle n'a pas été appliquée. Les mesures sont faites en scale de 16 ou de 64.

IV. MÉTHODE DE CALCUL DES EXPÉRIENCES ET RÉSULTATS

§ 1. *Calcul des activités à l'origine.*

Lorsque deux isomères se désintègrent en même temps, la loi de décroissance est une somme d'exponentielles (fig. 4 et 5). Pour déterminer la quantité de chaque isomère on doit attendre que l'une des deux périodes soit morte, on n'a plus alors qu'un seul corps radioactif qui se désintègre et dont on peut calculer l'activité à l'origine. On connaît l'autre par soustraction.

Si P_0 est le nombre d'atomes radioactifs ^{80}Br (4.4 hr) existant au temps zéro après l'irradiation, au temps t on a :

$$P_t = P_0 . e^{-\lambda_1 t}$$

où λ_1 est la constante de désintégration de l'isomère ^{80}Br (4.4 hr).

Si l'on désigne par p_t le nombre d'atomes qui se désintègrent par unité de temps au temps t on a :

$$p_t = \lambda_1 . P_t = \lambda_1 . P_0 . e^{-\lambda_1 t} = -\frac{dP_t}{dt}$$

TABLE

Première catégorie : Lavage mécanique.
Rapport quantité d'eau/liquide = 1.
Distance source liquide : 2 centimètres sans cadmium.

A. — Première série : expériences comparant l'activité du gros compteur à l'activité du compteur ordinaire. On irradie 100 cc C_6H_5Br.

Liquide non lavé											
Compteur ordinaire						Gros compteur					
Exp. N°	Pt_1—Pt_2	Pt_3—Pt_4	Ao(18 m.)	Ao(4.4 h.)	Rap. $\frac{18\text{ min}}{4.4\text{ hr}}$	Exp. N°	Pt_1—Pt_2	Pt_3—Pt_4	Ao(18 m.)	Ao(4.4 h.)	Rap. $\frac{18\text{ min}}{4.4\text{ hr}}$
1	3490	5797	196,0	27,0	7,25	12	3834	6399	217,5	29,7	7,33
2	4220	6899	229,7	32,6	7,04	13	4424	7480	257,7	34,2	7,52
3	3462	5892	203,9	27,0	7,54	14	4002	6938	243,5	31,2	7,81
4	4743	7416	231,9	37,1	6,25	15	5628	9088	298,6	43,5	6,86
5	4173	7081	243,4	32,5	7,49	16	5180	8543	287,5	40,0	7,18
6	3333	5361	174,8	25,8	6,76	17	4238	7333	258,7	32,8	7,89
7	—	—	—	—	—	18	5190	8455	280,9	40,1	7,01
8	3659	6197	214,3	28,3	7,58	19	5235	9073	320,9	40,4	7,93
9	—	—	—	—	—	20	4593	8186	297,1	35,5	8,37
10	3558	5896	199,5	27,5	7,26	21	5061	7959	254,2	39,1	6,50
11	—	—	—	—	—	22	5187	8513	285,1	40,1	7,11
					R_M = 7,15						R_M = 7,41

B. — Expériences recherchant la quantité de Br^{80} (18 min) de T. I. libre. On irradie 50 cc de C_6H_5Br.

Liquide lavé						Eaux de lavage					
Exp. N°	Pt_1—Pt_2	Pt_3—Pt_4	—	—	—	Exp. N°	Pt_1—Pt_2	Pt_3—Pt_4	—	—	—
45	3195	2723				48	3872	1236			
46	4101	3202				49	3290	1043			
47	4416	3433				50	4523	1409			

Liquide lavé											
Compteur ordinaire						Gros compteur					
p N°	Pt_1—Pt_2	Pt_3—Pt_4	Ao(18 m.)	Ao(4.4 h.)	Rap. $\frac{18\ min}{4.4\ hr}$	Exp. N°	Pt_1—Pt_2	Pt_3—Pt_4	Ao(18 m.)	Ao(4.4 h.)	Rap. $\frac{18\ min}{4.4\ hr}$
23	2602	3674	101,9	20,1	5,07	34	3039	4373	124,6	23,5	5,31
24	2464	3679	110,3	19,0	5,79	35	2737	4041	119,3	21,1	5,64
25	3300	4860	142,8	25,5	5,59	36	3465	5069	147,8	26,8	5,52
26	3048	4372	124,1	23,5	5,27	37	3789	5581	164,3	29,3	5,61
27	2950	4216	119,0	22,8	5,22	38	3491	5069	145,9	27,0	5,40
28	2637	4016	123,0	20,4	6,02	39	3388	5099	153,9	26,2	5,87
29	—	—	—	—	—	40	2281	3469	106,4	17,6	6,04
30	—	—	—	—	—	41	2469	3481	121,1	19,1	6,35
31	2105	3284	207,7	32,5	6,39	42	3046	4414	127,0	23,5	5,40
32	1817	2889	187,0	28,1	6,66	43	2417	3577	105,9	18,7	5,67
33	—	—	—	—	—	44	2577	3939	121,6	19,9	6,11
					R_M = 5,75						R_M = 5,72

C. — Deuxième série : expériences de 9 minutes d'irradiation.

Liquide non lavé						Liquide lavé					
». N°	Pt_1—Pt_2	Pt_3—Pt_4	Ao(18 m.)	Ao(4.4 h.)	Rap. $\frac{18\ min}{4.4\ hr}$	Exp. N°	Pt_1—Pt_2	Pt_3—Pt_4	Ao(18 m.)	Ao(4.4 h.)	Rap. $\frac{18\ min}{4.4\ hr}$
51	910	4961				54	372	2087			
52	967	5247	937,7	22,4	41,9	55	426	2520	404,0	9,2	43,8
53	1021	5835				56	395	2258			

Deuxième catégorie : Lavage manuel. — Rapport quantité d'eau/liquide : 1,25. — Distance source-liquide :

D. — Troisième série : expériences comparant la rétention des deux isomères du brome. Irradiation 50 cc C_6H_5Br.

SANS																				
Deux centimètres														Cinq						
Liquide non lavé							Liquide lavé							Liquide non lavé						
Exp. N°	Pt_1—Pt_2	Pt_3—Pt_4	Ao (18m.)	Ao (4.4 h.)	Rap. $\frac{18\ min}{4.4\ hr}$		Exp. N°	Pt_1—Pt_2	Pt_3—Pt_4	Ao (18m.)	Ao (4.4 h.)	Rap. $\frac{18\ min}{4.4\ hr}$		Exp. N°	Pt_1—Pt_2	Pt_3—Pt_4	Ao (18m.)	Ao (4.4 h.)	Rap. $\frac{18\ min}{4.4\ hr}$	
57	8681	28155	927,6	135,3		6,85	67	6278	18748	534,7	97,8		5,46	77	3353	11795	423,2	52,2		8,09
58	13781	48628	1614,3	214,7		7,52	68	4354	13631	426,6	67,8		6,29	78	5614	17741	571,1	87,5		6,53
59	10690	37855	1300,1	166,6		7,80	69	5994	18348	527,8	93,4		5,65	79	3555	12285	429,7	55,4		7,76
60	13781	45456	1480,0	214,7		6,89	70	7034	21031	597,5	109,6		5,45	80	5536	19588	684,8	86,3		7,04
61	9550	30482	988,5	148,8		6,64	71	5359	14787	391,5	83,5		4,69	81	4222	14411	492,3	65,8		7,48
62	9962	32221	1013,3	155,2		6,53	72	4345	12761	379,6	67,7		5,61							
63	9955	32991	1106,0	155,1		7,13	73	5601	16245	462,5	87,3		5,30							
64	9263	32455	1150,3	144,3		7,97	74	4986	14771	437,2	77,7		5,63							
65	12834	44313	1548,7	199,9		7,74	75	4850	14369	421,3	75,6		5,58							
66	9580	30417	972,5	149,3		6,52	76	4931	13751	369,2	76,8		4,80							
				R_M	=	7,16					R_M	=	5,44					R_M	=	7,56
AVEC																				
107	5958	20114	687,4	92,8		7,40	114	2420	7254	216,0	37,7		5,73	121	1900	6342	214,2	29,6		7,23
108	4892	16361	553,8	76,2		7,26	115	2950	8544	242,8	46,0		5,28	122	1928	6326	209,8	30,0		6,98
109	4037	13759	474,7	62,9		7,55	116	2578	7592	220,8	40,2		5,50	123	1925	6385	214,2	30,0		7,14
110	5969	20661	723,8	93,0		7,78	117	2269	6850	205,9	35,3		5,82	124	2088	7052	241,1	32,5		7,41
111	4879	16354	554,9	76,0		7,30	118	2218	6774	206,7	34,6		5,98	125	2096	7071	241,5	32,7		7,39
112	5987	20130	685,1	93,3		7,34	119	2290	6863	204,4	35,7		5,73	126	2115	7032	236,6	33,0		7,18
113	4081	13764	468,7	63,7		7,35	120	2205	6761	201,8	35,0		5,76	127	2119	7086	239,8	33,0		7,26
														128	2052	7929	243,7	32,0		7,62
				R_M	=	7,43					R_M	=	5,69					R_M	=	7,28

, 5, 10 centimètres.

ADMIUM

…ntimètres						Dix centimètres											
Liquide lavé						Liquide non lavé						Liquide lavé					
…xp. N°	Pt_1—Pt_2	Pt_3—Pt_4	Ao (18m.)	Ao (4.4 h.)	Rap. 18 min / 4.4 hr	Exp. N°	Pt_1—Pt_2	Pt_3—Pt_4	Ao (18m.)	Ao (4.4 h.)	Rap. 18 min / 4.4 hr	Exp. N°	Pt_1—Pt_2	Pt_3—Pt_4	Ao (18m.)	Ao (4.4 h.)	Rap. 18 min / 4.4 hr
82	2160	7017	229,6	33,7	6,82	87	881	3339	125,7	13,7	9,17	97	372	1295	44,9	5,8	7,74
83	2222	6655	203,4	34,6	5,87	88	813	3017	112,6	12,7	8,88	98	438	1580	57,1	6,8	8,37
84	2634	8650	287,2	41,0	6,99	89	1033	3820	142,2	16,1	8,83	99	397	1456	52,9	6,2	8,56
85	2111	6937	225,4	32,9	6,85	90	966	3711	142,1	15,1	9,44	100	500	1770	64,6	7,8	8,25
86	2888	9353	302,5	45,0	6,72	91	1063	3971	147,1	16,6	8,88	101	413	1447	51,3	6,4	7,96
						92	922	3395	125,3	14,4	8,72	102	472	1642	58,8	7,3	7,99
				R_M =	6,65	93	1062	3844	143,4	16,5	8,66	103	422	1466	51,1	6,6	7,77
						94	947	3430	125,5	14,8	8,50	104	500	1709	59,3	7,8	7,60
						95	1013	3993	155,0	15,8	9,82	105	411	1403	48,1	6,4	7,50
						96	860	3358	129,9	13,4	9,69	106	499	1863	69,8	7,8	8,97
										R_M =	9,06					R_M =	8,07

ADMIUM

129	894	2973	100,1	13,9	7,18	137	426	1481	51.5	6,6	7,76	142	186	684	25,3	2,9	8,73
130	1026	3316	108,2	16,0	6,77	138	375	1304	45,6	5,8	7,81	143	174	612	21,8	2,7	0,84
131	929	2908	91,4	14,5	6,32	139	322	1174	42,6	5,0	8,48	144	155	572	20,5	2,4	8,53
132	1026	3333	109,4	16,0	6,84	140	414	1511	55,0	6,4	8,53	145	185	690	25,9	2,9	8,98
133	1087	3365	104,4	16,9	6,16	141	389	1362	48,1	6,1	7,93	146	193	707	26,1	3,0	8,66
134	910	2907	93,6	14,2	6,60												
135	1039	3356	109,4	16,2	6,76					R_M =	8,10					R_M =	8,59
136	934	2952	93,9	14,5	6,45												
				R_M =	6,63												

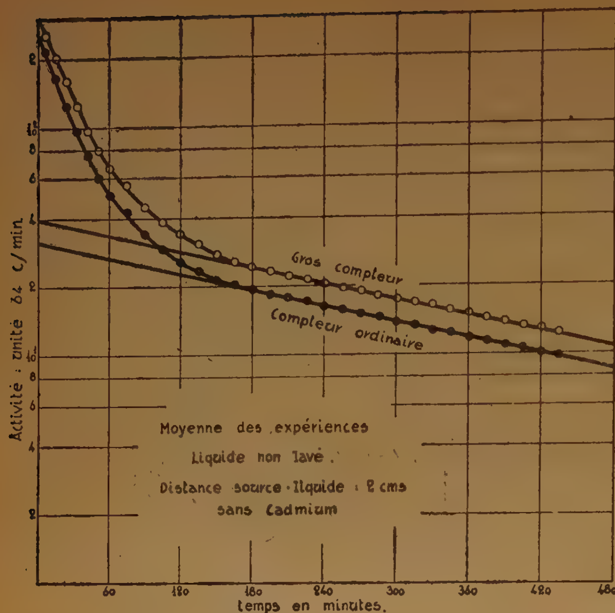


Fig. 4.

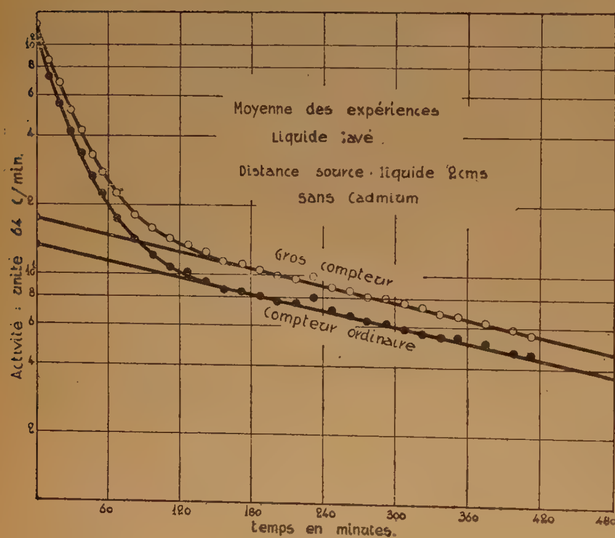


Fig. 5.

A partir de cette égalité, on calcule P_0:

$$P_0 = \frac{P_{t_1} - P_{t_2}}{e^{-\lambda_1 t_2} - e^{-\lambda_1 t_1}}$$

où $P_{t_1} - P_{t_2}$ est le nombre *expérimental* d'atomes désintégrés entre les temps t_1 et t_2.

P_0 doit être multiplié par λ_1 pour connaître le nombre d'atomes qui s'est désintégré à l'origine, soit P_0^T pour le ^{80}Br (4.4 hr).

On calcule le nombre de désintégrations dues au ^{80}Br (4.4 hr) entre les temps $t_3 = 15$ et $t_4 = 150$ de la même façon :

$$P_t{}_{t_3}^{t_4} = P_0 . (e^{-\lambda_1 t_4} - e^{-\lambda_1 t_3})$$

En retranchant ce nombre du nombre total de désintégrations qui se sont marquées au compteur entre les temps t_3 et t_4, il restera uniquement le nombre de désintégrations dues au ^{80}Br (18 min). On applique une deuxième fois la méthode pour calculer l'activité à l'origine du ^{80}Br (18 min) I_0^T.

L'application de cette méthode a donné les résultats repris dans la table 1. Le calcul de la quantité de ^{80}Br (18 min) de T.I. libre a été fait de la façon suivante (*).

En se basant sur la moyenne de trois expériences le liquide lavé donne I_0 [Br (4.4 hr)] = 69,8 c'est-à-dire qu'entre les minutes 180 et 270 après l'irradiation on doit avoir 3.487 désintégrations de Br (4.4hr). Or, il ne s'en marque que 3.119 au compteur. La différence, c'est-à-dire 368 noyaux de Br (4.4 hr) donne du Br (18 min) libre.

En pourcentage, on aura donc :

Soit x la quantité de Br (4.4 hr) lié en équilibre avec son Br (18 min) lié ; et soit y la quantité de Br (4.4 hr) lié ayant donné du Br (18 min) libre et qui prend donc son équilibre.

On a :

$$x \int_8^{98} e^{-\lambda_1 t}\, dt + y \int_8^{98} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t})\, dt = 3.119$$

$$x \int_8^{98} e^{-\lambda_1 t}\, dt + y \int_8^{98} e^{-\lambda_1 t}\, dt = 3.487$$

En retranchant ces deux équations membre à membre il reste :

$$y \int_8^{98} e^{-\lambda_2 t}\, dt = 368$$

$$y = \frac{368}{18,6} = 19,78$$

On voit donc qu'il y a 20 % de Br (4.4 hr) donnant par T. I. du Br (18 min) libre (fig. 6).

(*) Le liquide lavé est mesuré à la 8e minute après le lavage, soit à la 180e minute après l'irradiation.

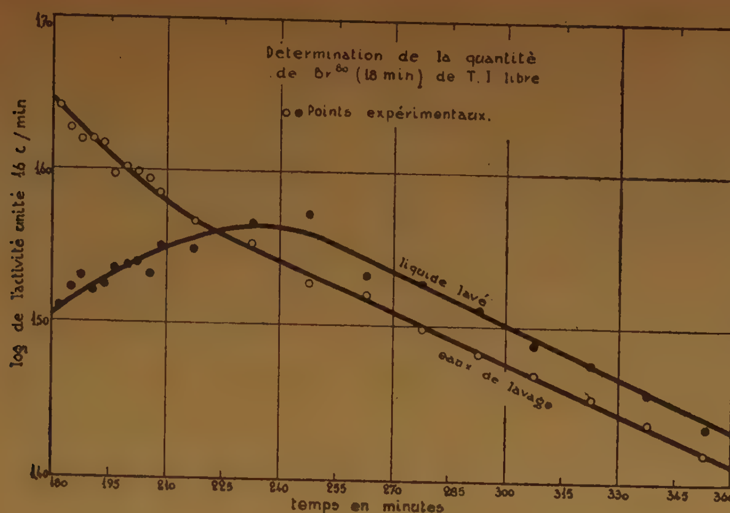


Fig. 6.

§ 2. *Calcul des erreurs.*

A. Erreurs statistiques.

Ayant calculé les erreurs statistiques sur un certain nombre d'expériences (voir table 2) on s'est rendu compte que les erreurs statistiques étaient de loin inférieures aux erreurs expérimentales tant pour les activités initiales des ^{80}Br (18 min) et ^{80}Br (4.4 hr) que pour le rapport R de celles-ci.

Soit N l'activité lue au compteur mécanique par unité de temps et par scale de x. L'erreur statistique maximum sur N est $\sqrt{N/x}$.

Soit N la somme de deux activités S et Z. S = activité d'un isotope radioactif et Z le zéro de l'appareil. L'activité S est donnée avec l'approximation :

$$S \pm \sqrt{\frac{S + 2Z}{x}} \qquad (9)$$

Si N est la somme de trois activités S, P et Z, l'erreur maximum commise sur le calcul de P est :

$$P \pm \sqrt{\frac{(P + S) + 2Z}{x} + n^2} \qquad (10)$$

où $n = \sqrt{\dfrac{S + 2Z}{x}}$.

Si P et S représentent les activités initiales du ^{80}Br (18 min) et du ^{80}Br (4.4 hr) avec leurs erreurs respectives σ_P et σ_S, le rapport des activités R est obtenu avec son erreur :

$$\frac{\sigma R}{R} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_S}{S}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_P}{P}\right)^2} \qquad (11).$$

TABLE 2

I. *Liquide non lavé.*

1. Compteur ordinaire

Expérience n°	Br (18 min)	Br (4.4 hr)	Br(18m)/Br(4.4h)
1	196,0 ± 0,8	27,0 ± 0,06	7,25 ± 0,005
2	229,7 ± 0,9	32,6 ± 0,06	7,04 ± 0,004
3	203,2 ± 0,8	27,0 ± 0,06	7,54 ± 0,004
4	231,9 ± 0,9	37,1 ± 0,07	6,25 ± 0,004

2. Gros compteur

Expérience n°	Br (18 min)	Br (4.4 hr)	Br(18m)/Br(4.4h)
12	217,5 ± 0,8	29,7 ± 0,06	7,33 ± 0,004
13	257,7 ± 0,9	34,2 ± 0,06	7,52 ± 0,004
14	243,5 ± 0,9	31,2 ± 0,06	7,81 ± 0,004
15	298,6 ± 1,0	43,5 ± 0,07	6,86 ± 0,004

II. *Liquide lavé.*

1. Compteur ordinaire

Expérience n°	Br (18 min)	Br (4.4 hr)	Br(18m)/Br(4.4h)
23	101,9 ± 0,6	20,1 ± 0,05	5,07 ± 0,007
24	110,3 ± 0,6	19,0 ± 0,05	5,79 ± 0,006
25	142,8 ± 0,7	25,5 ± 0,06	5,59 ± 0,006
26	124,1 ± 0,7	23,5 ± 0,05	5,27 ± 0,006

2. Gros compteur

Expérience n°	Br (18 min)	Br (4.4 hr)	Br(18m) Br(4.4h)
34	124,6 ± 0,7	23,5 ± 0,05	5,31 ± 0,006
35	131,0 ± 0,7	19,6 ± 0,05	6,68 ± 0,006
36	147,8 ± 0,8	26,8 ± 0,06	5,52 ± 0,006
37	164,3 ± 0,8	29,3 ± 0,06	5,61 ± 0,005

B. Erreurs expérimentales.

Le fait que les erreurs statistiques sont plus petites que les erreurs expérimentales amène à penser que les données à comparer dans une expérience elle-même seront plus significatives que les données à comparer en provenance de différentes expériences.

La grandeur physique sur laquelle porte toute l'argumentation est le rapport des activités désigné par R.

Si l'on veut connaître l'erreur expérimentale sur cette grandeur, il y a deux façons de l'envisager :

R_M : Moyenne des rapports d'activité, R.

R_m : Rapport des activités moyennes.

1° *Moyenne des rapports d'activité R.*

On peut considérer l'erreur expérimentale sur le rapport moyen R_M obtenu comme la moyenne arithmétique des rapports R des différentes expériences d'une série.

Ce rapport R_M ne préjuge pas de la valeur absolue des activités d'une expérience à l'autre. Comme nous le verrons, il permet de dire que les rétentions sont différentes sans préjuger de leur valeur absolue.

L'écart type moyen ou erreur à craindre sur la moyenne des rapports d'activité R_M est égal :

$$E = \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$$

où $\sigma = \sqrt{\frac{\Sigma\, d^2}{N}}$

d est l'écart du rapport d'activité de chaque expérience à la moyenne arithmétique des rapports d'activité.

N est le nombre d'expériences ayant servi à établir cette moyenne. L'erreur qui est donnée dans la table 3 est donc celle qui dans 66 % des cas est comprise dans ces limites.

2° *Rapport des activités moyennes R_m.*

On peut considérer l'erreur sur le rapport obtenu à partir des activités moyennes du ^{80}Br (18 min) et du ^{80}Br (4.4 hr). Soit R_m. Ce rapport est fonction de la précision avec laquelle les activités sont déterminées dans les différentes expériences. Il permet de dire que les rétentions sont différentes en se basant sur les valeurs absolues.

Chaque activité moyenne à l'origine est calculée en prenant la moyenne des nombres de coups sur lesquels on applique les formules (9) et (10).

V. INTERPRÉTATION ET CONCLUSIONS

1° *Le Br (4.4 hr) donne par T. I. le Br (18 min) dont 20 % est à l'état libre* (p. 40).

On peut en conclure que les corrections à appliquer dans les calculs des activités du Br (18 min) primaire sont au maximum de 2.7 %. Les différences rencontrées entre les rétentions du Br (18 min) et du Br (4.4 hr) étant largement supérieures, on n'a pas jugé nécessaire de tenir compte de cette correction dans les calculs.

Pour connaître la valeur exacte de la correction, on se propose d'étudier quelle est la part de Br (18 min) de T. I. libre en provenance du Br (4.4 hr) lié et la part en provenance du Br (4.4 hr) libre.

2° *La concentration du Br (18 min) de T.I. sur les parois du compteur G.M. est pratiquement inexistante.*

Si l'on considère la table 4 :

TABLE 4

Rapport Activité Gros compteur/Activité compteur ordinaire

	Br (18 min)	Br (4.4 hr)
Liquide non lavé .	$\frac{273,3}{212,6} = 1,28$	$\frac{36,9}{29,6} = 1,25$
Liquide lavé	$\frac{130,8}{114,9} = 1,14$	$\frac{23,0}{20,2} = 1,15$

on peut conclure que l'activité obtenue avec le gros compteur est environ 1,2 fois plus grande que celle obtenue avec le compteur ordinaire, et cela aussi bien pour le liquide lavé que pour le liquide non lavé. Ce résultat, en parfait accord avec les prévisions théoriques, montre que l'effet d'un film pelliculaire d'eau sur les parois du compteur est inexistant, car s'il existait on devrait trouver une activité du gros compteur 1,2 fois plus grande que celle du compteur ordinaire dans le liquide non lavé (qui est certainement homogène) et une activité du gros compteur 4,3 fois plus grande que celle du compteur ordinaire dans le liquide lavé.

3° *A une distance donnée de la source, les rétentions des deux isomères sont différentes.*

Dans la considération des résultats expérimentaux qui permettent de tirer cette conclusion, il faut considérer deux points :

a) le rapport des rétentions $r_A/r_B = \mathcal{R}$ est différent de un ;

b) la différence des rétentions $r_A - r_B$ est différente de zéro.

Posons :

A l'activité du Br (18 min) dans le liquide lavé.
A' l'activité du Br (18 min) dans le liquide non lavé.
B l'activité du Br (4.4 hr) dans le liquide lavé.
B' l'activité du Br (4.4 hr) dans le liquide non lavé.
$r_A = A/A'$ = rétention du Br (18 min).
$r_B = B/B'$ = rétention du Br (4.4 hr).
$R_{\text{lavé}} = A/B$.
$R_{\text{non lavé}} = A'/B'$.

On a :

$$\mathcal{R} = \frac{R_{\text{lavé}}}{R_{\text{non lavé}}} = \frac{A/B}{A'/B'} = \frac{r_A}{r_B}$$

Il suffit donc de montrer que $R_{\text{lavé}}/R_{\text{non lavé}}$ est différent de un pour conclure que r_A/r_B est différent de un, sans connaître la valeur absolue de ces rétentions.

En effet, les rapports $R_{\text{lavé}}$ et $R_{\text{non lavé}}$ sont déterminés d'une façon absolue chacun pour leur part *par une seule expérience* et dans laquelle il ne faut pas tenir compte de l'erreur expérimentale qui existe sur l'activité. Cela explique que les rapports R_M (tant pour le liquide lavé que pour le liquide non lavé) sont donnés avec une bonne approximation.

Au contraire, il n'est pas possible de déterminer les rétentions sans faire le rapport *de deux expériences différentes,* au minimum et pour lesquelles il faut tenir compte de l'erreur expérimentale qui existe sur l'activité. Cela explique que les rapports R_m basés sur les activités moyennes sont donnés avec une approximation moins bonne.

Les données expérimentales de la première série d'expériences montrent :

a) que les rapports r_A/r_B sont différents de un
$$R_M = 0{,}79 + 0{,}02$$

b) que la différence $r_A - r_B$ est différente de zéro
$$r_A = 0{,}50 + 0{,}06$$
$$r_B = 0{,}65 + 0{,}03$$

Pour obtenir la précision donnée sur les valeurs de r_A et de r_B il a été nécessaire de multiplier le nombre d'expériences jusqu'à deux fois vingt-deux expériences. On a vu la précision s'accroître au fur et à mesure que le nombre d'expériences augmente.

4° *Les rétentions des deux isomères varient en fonction de l'énergie des neutrons incidents.*

La table 3 et les figures 7, 8 et 9 montrent clairement la variation de $\mathcal{R}_M$ en fonction de l'énergie des neutrons incidents. Cette dernière est obtenue tant par l'effet du cadmium que par l'effet de la distance du liquide à la source.

Rappelons que la variation de $\mathcal{R}_M$ entraîne la variation du rapport des rétentions. Elle n'implique pas la connaissance des valeurs absolues, ni des activités, ni des rétentions.

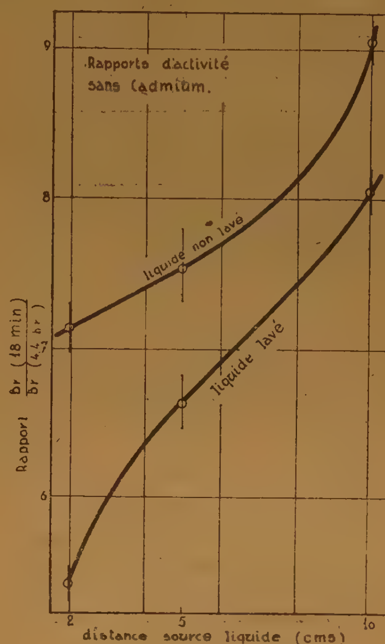


Fig. 7.

TABLE 3

I. *Première série d'expériences.*

1° Valeur de R_M

	Liquide non lavé		Liquide lavé		$\mathcal{R}_M$
	$R_{180 \text{ min.}}$	R_∞	$R_{180 \text{ min.}}$	R_∞	
Compt. ordin.	7,15 ± 0,15	2,69	5,75 ± 0,19	2,17	0,80 ± 0,03
Gros compteur	7,41 ± 0,16	2,79	5,72 ± 0,10	2,16	0,77 ± 0,02
Moyenne	7,28 ± 0,11	2,74	5,74 ± 0,11	2,16	0,79 ± 0,02

2° Valeur de R_m

	Liquide non lavé		Liquide lavé		$\mathcal{R}_m$
	$R_{180\ min.}$		$R_{180\ min.}$		
Compt. ordin.	7,19 ± 0,70		5,69 ± 0,92		0,79 ± 0,15
Gros compteur	7,40 ± 0,60		5,69 ± 0,77		0,77 ± 0,12
Moyenne	7,31 ± 0,46		5,69 ± 0,59		0,78 ± 0,09

II. *Quatrième série d'expériences.*

Valeur de R_M

Sans cadmium	Liquide non lavé		Liquide lavé		$\mathcal{R}_M$
	$R_{180\ min.}$	R_∞	$R_{180\ min.}$	R_∞	
Exp. à 2 cm.	7,16 ± 0,17	2,70	5,44 ± 0,13	2,05	0,76 ± 0.03
Exp. à 5 cm.	7,56 ± 0,24	2,85	6,65 ± 0,18	2,51	0,88 ± 0,04
Exp. à 10 cm.	9,06 ± 0,13	3,41	8,07 ± 0,14	3,04	0,89 ± 0,02
Avec cadmium					
Exp. à 2 cm.	7,43 ± 0,06	2,80	5,69 ± 0,08	2,14	0,76 ± 0,01
Exp. à 5 cm.	7,28 ± 0,06	2,74	6,63 ± 0,11	2,50	0,91 ± 0,02
Exp. à 10 cm.	8,10 ± 0,15	3,05	8,59 ± 0,14	3,24	1,06 ± 0,03

L'ensemble de ces résultats confirment nos travaux précédents (1), (2) et (3) en même temps qu'ils y trouvent une base d'explication.

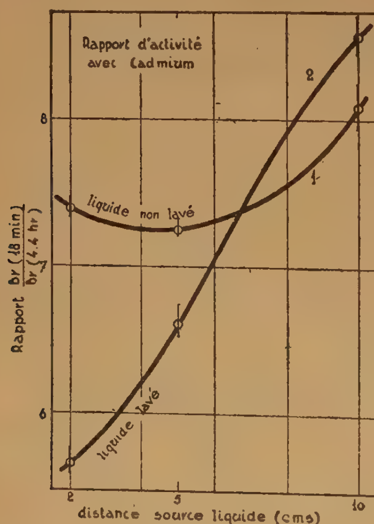


Fig. 8.

Dès le moment où l'on admet qu'il existe plusieurs niveaux de capture (1) et que les deux isomères sont formés à partir de ceux-ci avec des énergies de recul différentes et sans doute dans des états ionisés distincts (3), on comprend que les rétentions varient comme on le trouve expérimentalement.

Cependant, puisque les conclusions de ce travail amènent à dire que les énergies de recul sont différentes pour les deux isomères et ce en fonctions des énergies des neutrons incidents, il est capital de pouvoir déterminer quantitativement ces énergies de recul. De la sorte on pourra établir un spectre des rayons gamma de capture pour les différents noyaux complexes.

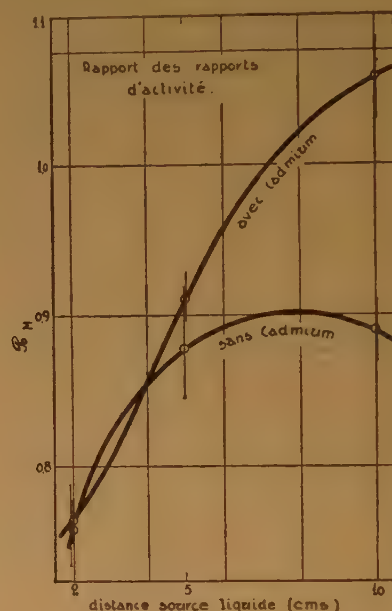


Fig. 9.

Il semble possible de mesurer ces énergies de recul par l'étude de la variation de rétention en fonction de la dilution. Des expériences sont en cours où la rétention des isomères du brome est étudiée dans du monobromebenzène dilué par du benzène. L'étude est faite en fonction des énergies des neutrons incidents, provoquée tant par l'effet du cadmium que par l'effet de la distance du liquide à la source de neutrons.

Nous voulons exprimer notre reconnaissance à l'Institut Interuniversitaire de Physique Nucléaire grâce auquel ce travail a pu être effectué.

Nous remercions aussi vivement l'Union Minière du Haut Katanga qui a mis la source de neutrons à notre disposition.

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. CAPRON et A. VERHOEVE-STOKKING. — *Phys. Rev.*, 81, 336, 1951.

(2) P. CAPRON. — *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 27, 524, 1941.

(3) P. CAPRON, E. CRÈVECŒUR et M. FAES. — *Journ. Chem. Phys.*, 17, 349, 1949.

(4) P. E. CAVANAGH. — Spectroscopy of Beta- and Gama Rays, in *Progress in Nuclear Physics*, by Frisch, 1950.

(5) P. CAPRON et E. CRÈVECŒUR. — *Bull. Congrès Nat. Sciences*, 1950.

(6) A. MADDOCK et J. GREEN. — *Journ. de Chimie Phys.*, 48, 207, 1951.

(7) W. F. LIBBY. — *Journ. Am. Chem. Soc.*, 69, 2523, 1947

(8) J. MILLER, J. GRYDER et R. DODSON. — *Journ. Chem. Phys.*, 18, 579, 1950.

(9) E. BRODA. — *Advances in Radiochemistry*, Cambridge University Press, 1950.

(10) C. S. LU et S. SUGDEN. — *Journ. Chem. Soc.*, 1273, 1939.

(11) E. GLUCKAUF et J. W. FAY. — *Journ. Chem. Soc.*, 390, 1936.

(12) W. F. LIBBY. — *Journ. Am. Chem. Soc.*, 62, 1930, 1940.

(13) DON DE VAULT et W. F. LIBBY. — *Phys. Rev.*, 58, 689, 1940.

(14) G. B. COOK et J. F. DUNCAU. — *Journ. Chem. Soc.*, S 2, 369, 1949.

(15) HOAG et KORFF. — *Electron and Nuclear Physics*, p. 488.

(16) Madame CURIE. — *Radioactivité*, p. 280.

ÉTUDE DE L'ÉBULLITION A PRESSION ATMOSPHÉRIQUE DES MÉLANGES BINAIRES NITROMÉTHANE-ALCOOL MÉTHYLIQUE

par G. DESSEIGNE
Ingénieur-chimiste principal des Poudres

et

Ch. BELLIOT.
Ingénieur-chimiste E. P. C. I.

Manuscrit reçu le 11-10-51

SOMMAIRE

On expose dans cette note l'étude de l'équilibre liquide-vapeur des mélanges binaires nitrométhane-alcool méthylique à l'ébullition sous la pression atmosphérique. Les courbes représentatives d'ébullition et de rosée confirment l'existence d'un aéotrope positif à 64°55 titrant 12,5 % de nitrométhane.

On a mis au point, pour cette étude, un nouveau modèle d'ébullioscope à chauffage par thermo-siphon, sans agitateur mécanique, évitant la surchauffe du liquide.

INTRODUCTION

Au cours de la préparation du nitrométhane par action des esters méthyliques d'acides minéraux sur le nitrite de soude, il se forme des quantités notables de méthanol qu'il est nécessaire de séparer, par distillation, du nitrométhane obtenu dans cette réaction. Il était donc nécessaire d'étudier l'équilibre liquide-vapeur du mélange binaire nitrométhane-méthanol, à l'ébullition sous pression atmosphérique, pour calculer les éléments de la colonne nécessaires à la rectification de ces mélanges.

Appareillage.

La figure 1 représente schématiquement l'appareil que nous avons mis au point pour cette étude. Il est constitué d'un ballon Pyrex de 500 cm³, portant à sa partie inférieure une tubulure en U, chauffé par un bain d'eau bouillante et formant thermo-siphon. La branche centrale est formée d'un verre plus épais que celui de la branche latérale, de façon à créer une dissymétrie de chauffage et assurer ainsi la circulation du liquide toujours dans le même sens (de bas en haut dans la branche latérale). Cette dernière est en outre tapissée intérieurement de verre fritté qui amorce l'ébullition. La circulation du liquide bouillant est ainsi extrêmement rapide, ce qui permet d'éviter la surchauffe, condition essentielle pour effectuer des mesures correctes.

Un thermomètre au 1/10 est fixé sur le col latéral du ballon, de façon que la cuvette soit placée au-dessus de la surface du liquide bouillant.

Un déflegmateur, engagé dans le col du ballon, permet de condenser la vapeur émise par le liquide bouillant, à une distance de la surface aussi réduite que possible, pour éviter toute rectification de la vapeur. Le liquide qui se condense à la partie inférieure du déflegmateur est recueilli dans une coupelle d'une capacité de 0,2 cm³ environ, de forme très évasée, reliée, par un tube capillaire, à un robinet placé à l'extérieur du ballon.

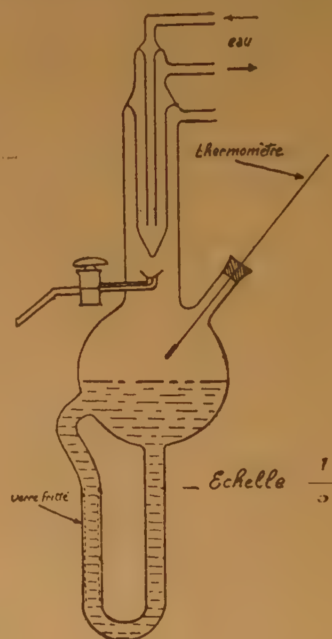


Fig. 1.

La faible capacité de la coupelle, et sa forme évasée, permettent d'effectuer plusieurs prélèvements de vapeur condensée, en équilibre avec la phase liquide, sans modifier sensiblement la composition de celle-ci.

Méthode de dosage.

Les mélanges de nitrométhane et de méthanol ont été préparés à partir de produits purs, soigneusement rectifiés et distillant en moins de 1/10 de degré. Leurs constantes physiques étaient les suivantes :

Nitrométhane	Eb 760 = 100°,8	$n_D^{20} = 1.3844$
Méthanol	Eb 760 = 64°,7	$n_D^{20} = 1.3312$

L'analyse de la vapeur condensée a été effectuée par réfractométrie avec le réfractomètre d'ABBE. La

figure 2 indique la variation de l'indice réfraction, mesurée à 20°, en fonction de la composition.

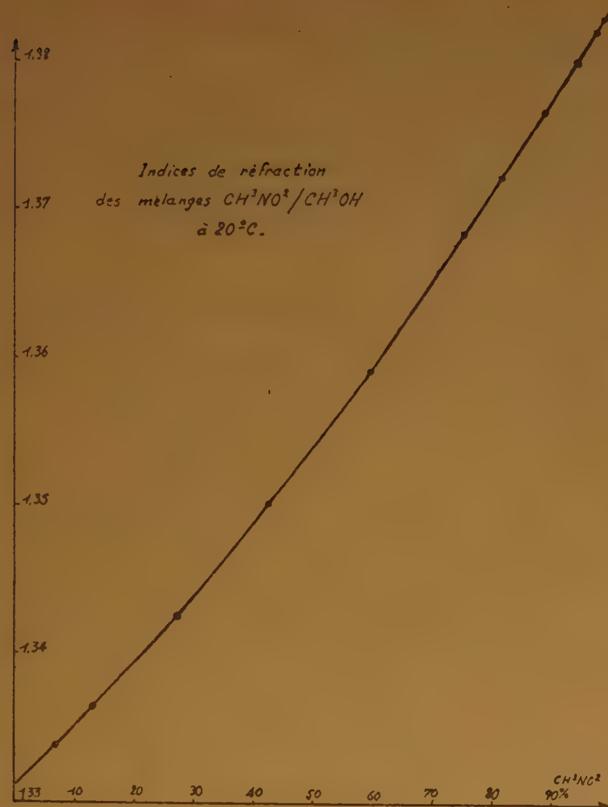


Fig. 2.

On voit qu'une variation de 1 % en poids dans la composition du mélange binaire correspond à une variation moyenne d'indice de 0,0005 à 20°. L'appareil permettant d'estimer une variation d'indice de 0,0001, la précision de dosage est donc de 0,2 %.

Mode opératoire.

L'appareil, soigneusement lavé et séché à l'étuve à 100° est rempli de 250 cm³ environ de liquide. Les branches du thermo-siphon sont plongées dans l'eau bouillante, au-dessous de la naissance du ballon, le déflegmateur étant alimenté à l'eau courante. Après 10 à 15 minutes d'ébullition, pendant lesquelles on s'assure de la constance de la température, on peut considérer que l'équilibre a été atteint. On effectue alors des prélèvements de 0,2 cm³ environ qu'on recueille dans des pèse-filtres refroidis à 0°. Chaque prise est ensuite analysée au réfractomètre. Les chiffres obtenus présentent des variations généralement inférieures à 2 %, au moins pour les concentrations en nitrométhane inférieures à 95 %.

Résultats expérimentaux.

Les résultats obtenus à pression atmosphérique sont indiqués dans le tableau ci-dessous (fig. 3).

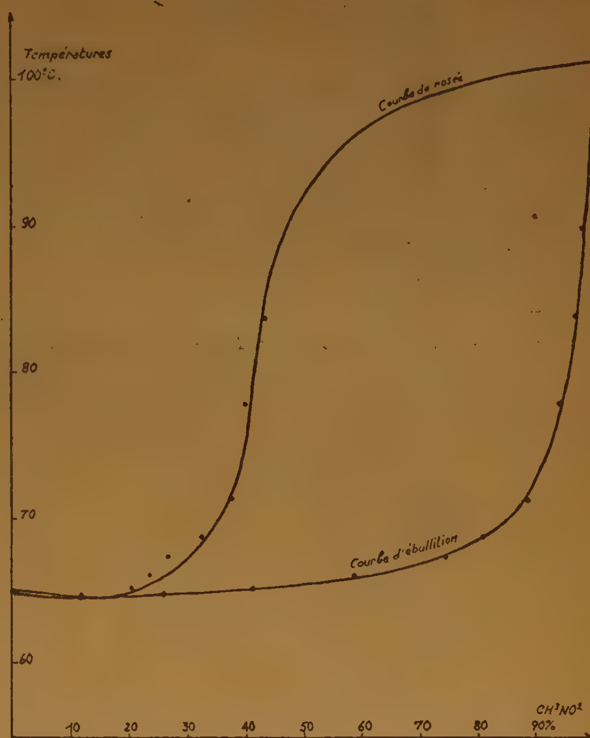


Fig. 3.

Les températures qui figurent dans ce tableau ont été rapportées à 760 m/m par application d'un facteur correctif moyen $\frac{\Delta\ t}{\Delta\ P\ m/m} = 0^o,04$.

TABLEAU

CH^3NO^2 dans le liquide % gr	Indice de réfraction à 20°	Témpérat. d'ébullition	Indice de réfraction de la vap. condensée	CH^3NO^2 dans la vap. % gr
0	1.3312	64,7	1.3312	0
6,7 %	1.3338	64,63	1.3340	7 %
12,5	1.3365	64,55	1.3365	12,5
26,4	1.3428	64,85	1.3394	19
41,7	1.3503	65,3	1.3405	21
58,8	1.3593	66,2	1.3418	24
74,3	1.3686	67,5	1.3433	27,3
81	1.3724	68,9	1.3460	33
88	1.3770	71,5	1.3480	37,5
93,4	1.3804	78	1.3494	40
96,6	1.3823	83,9	1.3508	43
97,7	1.3832	89,9	—	—
100 %	1.3844	100,8	1.3844	100

Les courbes représentatives d'ébullition et de rosée montrent l'existence d'un azéotrope positif nitrométhane-méthanol, bouillant à 64°,55 sous 760 m/m, et titrant 12,5 % de nitrométhane. Cet azéotrope avait déjà été signalé par LECAT (1) qui lui assigne une composition de 9 % de nitrométhane environ.

La partie située à gauche du minimum n'a pas été déterminée en raison des variations trop faibles de température et d'indice de réfraction des mélanges correspondants. La position exacte du minimum a pu néanmoins être précisée par rectification, avec une colonne à 12 plateaux de mélanges binaires voisins de l'azéotrope.

(1) LECAT. — *Recueil des Tr. des Pays-Bas*, 47, 14 (1928).

La partie de la courbe de rosée correspondant aux concentrations en nitrométhane supérieures à 97 % n'a pu également être précisée en raison des variations importantes qui affectent la composition de la vapeur pour de faibles variations dans la composition de la phase liquide.

Enfin l'écart entre la composition de la phase gazeuse et celle de la phase liquide, pour les mélanges titrant plus de 20 % de nitrométhane, montre que la séparation de ce composé d'avec l'azéotrope, par rectification, ne présente aucune difficulté.

Laboratoire Central des Poudres.

Mai 1951.

FUITE MOLÉCULAIRE POUR SPECTROMÈTRE DE MASSE

par Guy NIEF
Commissariat à l'Energie Atomique — Service de Chimie Physique

Manuscrit reçu le 4-1-1952

RÉSUMÉ

L'auteur a réalisé un écoulement gazeux stable, à un caractère moléculaire, au moyen de diaphragmes constitués par une pastille de platine enrobée de tube de pyrex semi-capillaire et percée d'un trou de 5 à 15 microns de diamètre. Il a mesuré le débit de ces diaphrames et les a utilisés comme fuite d'introduction d'un spectromètre de masse.

Pour certaines applications, en particulier en spectrométrie de masse, il est utile de pouvoir réaliser un écoulement gazeux stable, à caractère moléculaire, dont le débit soit de l'ordre de 1 ml T P N par jour, la pression amont étant de l'ordre de quelques dixièmes à quelques millimètres de mercure, et la pression aval inférieure au micron [1, 2, 3].

Le limiteur de débit qui donne un écoulement moléculaire à la plus forte pression possible est théoriquement un trou en mince paroi. Pratiquement, nous avons réalisé de tels diaphragmes de la façon suivante [4] :

Une pastille de platine de 0,01 mm d'épaisseur est enrobée dans une section droite d'un tube de pyrex semi-capillaire de diamètre extérieur plus élevé que celui de la pastille. Bien que pyrex et platine aient des coefficients de dilatation nettement différents, l'enrobage ainsi obtenu est étanche et sa résistance mécanique et thermique est comparable à celle d'une double soudure.

Pour obtenir un débit de 3 à 50 ml par heure, mesurés à la pression amont, il faut percer dans ce diaphragme un trou de 5 à 15 microns de diamètre. L'outil utilisé est une aiguille de tungstène affutée par combustion dans la flamme d'un chalumeau gaz oxygène. Ce procédé permet d'obtenir facilement des pointes dont le rayon de courbure est de l'ordre du micron ; pour manœuvrer cette aiguille, nous avons réalisé un micromanipulateur très simplifié à un seul degré de liberté, qui est un réducteur de mouvement à huile de rapport 36 (*), permettant de contrôler des déplacements longitudinaux de l'aiguille de l'ordre du micron.

L'observation se fait avec une loupe binoculaire de grossissement 50 environ, qui permet de voir à la fois les deux faces de la pastille. Pour avoir des images nettes à travers le tube, il suffit de remplir le tube d'alcool et de placer le tout dans une cuve pleine d'eau.

Résultats.

Pour essayer ces diaphragmes, nous avons utilisé deux méthodes. La première est la mesure du débit de ces diaphragmes, la seconde est leur utilisation comme fuite d'introduction d'un spectromètre de masse.

1° *Mesure du débit.* — Le principe de la mesure consiste à pomper le gaz contenu dans un volume V connu avec précision (2,32 ml) à travers le diaphragme et à noter la pression p en fonction du temps. Le débit U est donné par la formule :

$$U = -V \frac{d \log p}{dt}$$

Avec les fuites que nous avons réalisées, dont les débits sont compris entre 5 et 30 ml/heure, nous n'avons pas constaté de variation de débit avec la pression jusqu'à des pressions amont de 15 mm de mercure. Toutefois, il convient de remarquer qu'il faudrait un écart important avec le régime moléculaire pour donner une courbure notable au diagramme $\log p = f(t)$.

D'un autre côté, si l'écoulement à travers le diaphragme est moléculaire, le débit U doit être lié à la masse moléculaire M du gaz utilisé, par la relation

$$U \sqrt{M} = k$$

Nous avons cherché à vérifier cette relation avec : argon, azote, hydrogène.

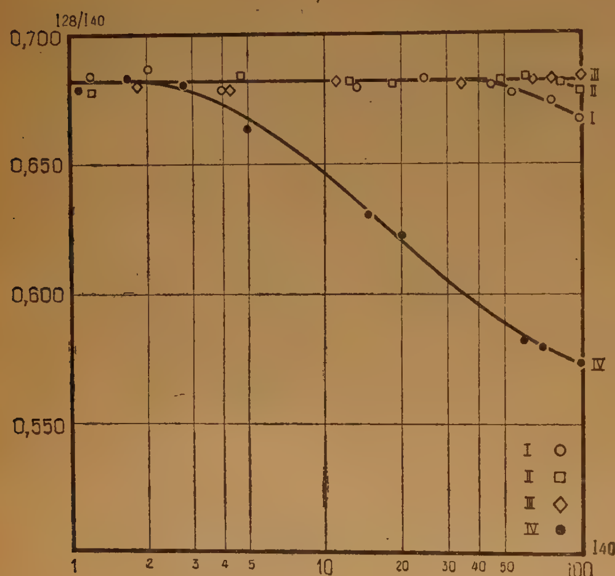
Avec l'argon et l'azote, la vérification se fait à 1 % près, avec l'hydrogène les débits observés sont légèrement plus faibles que les débits théoriques, ce qui peut s'expliquer par la présence d'environ 1 % d'impureté.

(*) Deux cylindres communicants, munis de pistons.

Les débits, pour l'azote, de trois fuites figurent au tableau I.

2° *Etude au spectromètre de masse.* — La vérification la plus précise de la nature moléculaire de l'écoulement de ces diaphragmes consiste à les utiliser comme fuites d'introduction d'un spectromètre de masse, ce qui correspond à leur destination première.

Le spectromètre de masse mesure en effet les pressions partielles des constituants gazeux se trouvant dans la source d'ions. Cette source étant alimentée en gaz par un réservoir R contenant l'échantillon débitant à travers la fuite d'introduction, si l'écoulement à travers la fuite est moléculaire, les pressions dans la source sont proportionnelles aux pressions dans R. Sinon, les concentrations dans le gaz à la sortie de la fuite, et donc dans la source, dépendront de la pression dans le réservoir R.



La figure montre les résultats obtenus avec un mélange 50 % argon, 50 % azote, pour trois de ces fuites et pour un tube capillaire de 40 microns de diamètre, 20 mm de long.

En abscisses, on a porté les intensités du courant ionique des ions de masse 40, en ordonnées, les valeurs du rapport :

Intensité des ions de masse 28/intensité des ions de masse 40, valeurs qui sont déterminées à 1 ‰ près.

On constate, sur la figure, que les fuites n° I, II, III, permettent de négliger l'effet de pression dans la plus grande partie du domaine d'utilisation du spectromètre de masse.

Du côté des fortes pressions, ces courbes sont limitées par la saturation du spectromètre (cf. tableau I).

Tableau I

	Débit pour N_2 en ml/h	Pression de saturation du spectromètre en mm de mercure
Fuite n° I	7,4	5,5
Fuite n° II	13,2	3
Fuite n° III	23,7	1,7
Tube capillaire n° IV	4	11

BIBLIOGRAPHIE

(1) Honig R. E. — *J. Appl. Phys.*, 1945, **16**, 646-654.
(2) Halsted R. E. et Nier A. O. — *Rev. Sci. Instr.*, U. S. A., 1950, **21**, 12, 1019-1021.
(3) Harris E. J. — *J. Sci. Instr.*, G.-B., 1948, **25**, 12, 417.
(4) Les détails du mode opératoire paraîtront dans un rapport intérieur CEA.

COEFFICIENTS D'ACCOMMODATION DE MOLÉCULES COMPLEXES SUR DES MÉTAUX

Cas de l'acétaldéhyde à 273° K sur le platine entre 1.000 et 1.300° K

par Xavier DUVAL et Michel NICLAUSE.

Manuscrit reçu le 3-10-51

SOMMAIRE

1. — On établit la relation *générale* (G) de conductibilité calorifique des gaz aux très basses pressions (domaine de Knudsen), dans le cas général où l'énergie moléculaire interne (rotation et vibration) contribue à la chaleur spécifique du gaz pour une part non négligeable devant celle de l'énergie de translation.

On montre que si l'on détermine expérimentalement la puissance dissipée par conductibilité calorifique gazeuse par un filament métallique chaud tendu suivant l'axe d'une ampoule cylindrique, sous une très faible pression d'un gaz déterminé et pour des températures de filament et de paroi données, la relation (G) permet, sinon de déterminer le coefficient d'accommodation α_i de l'énergie interne (rotation et vibration) du gaz sur le filament, du moins d'encadrer sa valeur réelle par les deux valeurs limites obtenues à partir de la relation (G) en supposant tour à tour $\alpha_t = 1$ et $\alpha_t = \alpha_i$ (α_t étant le coefficient d'accommodation de l'énergie de translation).

2. — On applique la relation (G) à l'évaluation, à partir de nouvelles mesures, du coefficient d'accommodation α_i de l'acétaldéhyde à 273° K sur le platine entre 1.000 et 1.300° K. Dans ces conditions, α_i est compris entre 0,1 et 0,4 et décroît légèrement quand la température du filament croît. Il en résulte que les molécules CH_3CHO qui viennent de subir un choc sur le filament ont une énergie interne moyenne qui correspond à des températures beaucoup plus basses que la température du platine et encore inférieures à 700° K environ quand la surface métallique est à 1.300° K.

Le problème des échanges d'énergie qui ont lieu lorsqu'une molécule gazeuse frappe une surface solide, a été envisagé pour la première fois par Smoluchowski [1]. Knudsen [2] a ensuite introduit une constante α, appelée coefficient d'accommodation ; cette constante exprime dans quelle mesure les molécules qui viennent frapper une surface et en sont réfléchies ou réémises, ont leur énergie moyenne ajustée ou « accommodée », par rapport à ce qu'elle serait si les molécules repartaient avec la même énergie moyenne qu'un courant gazeux à la température de la paroi (cf. [3], p. 311).

Si l'on désigne par :

E_i l'énergie molaire transportée par unité de surface par le courant incident,

E_r celle emportée par les molécules qui quittent la surface solide,

E_p celle que ce dernier courant emporterait s'il transportait la même énergie molaire moyenne que le ferait un courant issu d'un gaz en équilibre à la température T_p de la surface solide,

α est défini par la relation : $E_i - E_r = \alpha (E_i - E_p)$ (a)

α est évidemment compris entre 0 et 1.

La connaissance du coefficient d'accommodation d'un gaz sur un solide présente un grand intérêt dans l'étude des problèmes physico-chimiques qui impliquent des échanges d'énergie entre des molécules gazeuses et une surface solide (cracking hétérogène à basse pression, adsorption, catalyse de contact) (cf. [4]).

On détermine généralement le coefficient d'accommodation d'un gaz sur un métal en utilisant le montage classique du filament métallique rectiligne, chauffé électriquement et tendu suivant l'axe d'une ampoule cylindrique en verre et en mesurant la puissance dissipée par le filament, à très basse pression, par conductibilité calorifique gazeuse.

La plupart des déterminations de coefficients d'accommodation ont été faites avec des molécules relativement simples et pour des différences de température entre le gaz et le métal suffisamment faibles pour que la chaleur spécifique à volume constant C_v du gaz puisse être considérée comme constante dans l'intervalle de température envisagé. Mais si l'on veut déterminer les coefficients d'accommodation de *molécules complexes* (CH_3CHO par exemple) *prises à la température ordinaire sur des filaments métalliques portés à des températures élevées* (supérieures à 1.000° K par exemple), on ne peut évidemment plus faire cette hypothèse, de sorte que les relations classiques sont ici inutilisables.

De plus, on suppose souvent (*) que les trois formes d'énergie (translation, rotation et vibration) d'une molécule gazeuse polyatomique s'accommodent avec le même coefficient, c'est-à-dire qu'on ne détermine, en général, que le coefficient d'accommodation *moyen* $\bar{\alpha}$ d'un gaz polyatomique. Or, pour plus de rigueur, on doit distinguer *deux coefficients d'accommodation* :

α_t *de l'énergie de translation et* α_i *de l'énergie interne* (rotation et vibration) (**).

Aussi, dans une *première partie*, établirons-nous la relation de conductibilité calorifique gazeuse à très basse pression dans le cas général où C_v ne peut pas être considéré comme constant dans l'intervalle de température envisagé et en explicitant les deux coefficients d'accommodation α_t et α_i.

Dans une *seconde partie*, nous appliquerons cette relation à l'évaluation, à partir de nouvelles mesures, du coefficient d'accommodation α_i de l'acétaldéhyde à 273° K sur le platine entre 1.000 et 1.300° K.

Le problème de l'accommodation de l'acétaldéhyde sur le platine est en effet en connexion étroite avec la cinétique de pyrolyse de cette substance en présence d'un filament de platine incandescent, que nous avons étudiée récemment ([13]), ([14]) et qui nous a suggéré le présent travail.

I. — CONDUCTIBILITE CALORIFIQUE DES GAZ A TRES BASSE PRESSION

Considérons un filament métallique rectiligne (à la température T_f et de rayon a) tendu suivant l'axe d'une ampoule en verre (à la température T_o et de rayon r).

Supposons que les deux conditions suivantes soient réalisées :

1) *la pression du gaz est suffisamment basse pour que le libre parcours moyen des molécules soit supérieur au rayon r de l'ampoule* ;

2) *le rayon a du filament est négligeable devant le rayon r de l'ampoule* (***) ; dans ces conditions, une molécule gazeuse, avant de rencontrer le filament, aura frappé l'ampoule un grand nombre de fois et sera, par conséquent, en équilibre de température T_o avec l'ampoule.

Désignons par :

U_t^T l'énergie molaire de translation du gaz en équilibre à la température T.

U_i^T l'énergie molaire interne (rotation et vibration) du gaz en équilibre à la température T.

$U^T = U_t^T + U_i^T$ l'énergie molaire totale du gaz en équilibre à la température T.

T_1 la température du gaz en équilibre qui aurait la même énergie molaire moyenne de translation que les molécules qui quittent le filament.

T_1 la température du gaz en équilibre qui aurait la même énergie molaire moyenne interne (rotation et vibration) que les molécules qui quittent le filament.

Par définition des coefficients d'accommodation α_t (pour l'énergie de translation) et α_i (pour l'énergie interne), on a :

$$U_t^{T_o} - U_t^{T_1} = \alpha_t \, (U_t^{T_o} - U_t^{T_f})$$
$$U_i^{T_o} - U_i^{T'_1} = \alpha_i \, (U_i^{T_o} - U_i^{T_f})$$

Or l'énergie dissipée, par conductibilité calorifique gazeuse, par le filament, pour une mole le frappant, est :

$$E = (U_t^{T_1} + U_i^{T'_1}) - (U_t^{T_o} + U_i^{T_o})$$

c'est-à-dire :

$$E = \alpha_t \, (U_t^{T_f} - U_t^{T_o}) + \alpha_i \, (U_i^{T_f} - U_i^{T_o}) \quad \text{(b)}$$

Calcul de $U_t^{T_f} - U_t^{T_o}$.

$U_t^{T_f} - U_t^{T_o}$ est la différence des énergies molaires de translation de deux courants maxwelliens à des températures T_f et T_o. Or, l'énergie molaire de translation transportée sur une surface par un courant issu d'un gaz à la température T (*) est 2 R T (cf. ([9]), p. 115) (**).

D'où :

$$U_t^{T_f} - U_t^{T_o} = 2 \, R \, (T_f - T_o) \quad \text{(c)}$$

(*) Cf. cependant : ([4]), ([5]), ([6]), ([7]), ([8]).

(**) Remarquons que α_i ne représente encore qu'un coefficient d'accommodation moyen et qu'il faudrait, en toute rigueur, distinguer un coefficient d'accommodation α_r de l'énergie de rotation et un α_v de l'énergie de vibration.

(***) Si cette condition n'était pas réalisée, il faudrait tenir compte du coefficient d'accommodation du gaz sur la paroi de l'ampoule (cf. p. 55).

(*) Toutes les températures doivent être exprimées en °K.

(**) Et non 3/2 RT qui est l'énergie molaire moyenne de translation d'un gaz en équilibre à la température T. Ceci est dû au fait qu'une molécule a d'autant plus de chance de se trouver dans ce courant que sa vitesse est plus grande.

Calcul de $U_i^{T_f} - U_i^{T_o}$.

La chaleur spécifique molaire à volume constant C_v d'un gaz est liée à l'énergie molaire totale par la relation :

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T}(U_t + U_i) = \frac{3}{2}R + \frac{\partial U_i}{\partial T}$$

D'où :

$$U_i^{T_f} - U_i^{T_o} = \int_{T_o}^{T_f} C_v . dT - \frac{3}{2} R (T_f - T_o) \quad (d)$$

Puissance dissipée par le filament par conductibilité.

Des relations (b) (c) et (d), on déduit, pour l'énergie E dissipée par conductibilité calorifique par le filament, pour une mole le frappant, l'expression :

$$E = \frac{R}{2}(T_f - T_o)(4\alpha_t - 3\alpha_i) + \alpha_i \int_{T_o}^{T_f} C_v \, dT$$

Si l'on désigne par S le nombre de moles frappant le filament par unité de temps, la puissance W_c dissipée par le filament, par conductibilité calorifique, est donnée par la relation :

$$W_c = S\left(\frac{R}{2}(T_f - T_o)(4\alpha_t - 3\alpha_i) + \alpha_i \int_{T_o}^{T_f} C_v \, dT\right) \quad (e)$$

Calcul de S.

Le nombre ν de molécules qui frappent une surface est donné par la formule (cf. ([10]) p. 17) :

$$\nu = \frac{3{,}513.10^{22}.p}{\sqrt{MT_o}} \ cm^{-2}.\ sec^{-1}$$

p étant exprimé en millimètres de mercure, M et T_o étant respectivement la masse moléculaire et la température absolue du gaz. On en déduit immédiatement le nombre S de moles qui frappent la surface totale du filament, de rayon a et de longueur l.

$$S = \frac{3{,}513.10^{22}.\ 2\pi\, l\, a\, p}{6{,}02.10^{23}\sqrt{MT_o}}$$

$$S = 0{,}368 \frac{l\,a\,p}{\sqrt{MT_o}} \ mole.\ sec^{-1} \quad (f)$$

Expression de $\dfrac{W_c}{p}$

Des relations (e) et (f) on déduit facilement l'expression :

$$\frac{W_c}{p} = 1{,}544 \frac{l\,a}{\sqrt{MT_o}}\left[\frac{R}{2}(T_f - T_o)(4\alpha_t - 3\alpha_i) + \alpha_i \int_{T_o}^{T_f} C_v \, dT\right] \quad (g)$$

dans laquelle sont exprimés : W_c en watt, R et C_v en cal/mole. degré, T en °K, p en mm Hg, a et l en cm.

Cas particuliers.

1°) Supposons C_v constant entre T_o et T_f ; (g) peut alors s'écrire très simplement :

$$\frac{W_c}{p} = 1{,}544 \frac{l\,a}{\sqrt{MT_o}} 2\,R\,(T_f - T_o)\left(\alpha_t + \frac{3}{4} f\,\alpha_i\right) \quad (g_1)$$

en posant :

$$f = \frac{5/3 - \gamma}{\gamma - 1} \text{ avec } \gamma = \frac{C_p}{C_v} \text{ et } C_p - C_v = R$$

On retrouve la formule relatée dans l'ouvrage de KNUDSEN [([11]), p. 50].

2°) Supposons $\alpha_t = \alpha_i = \bar{\alpha}$; (g) devient :

$$\frac{W_c}{p} = 1{,}544 \frac{l\,a\,\bar{\alpha}}{\sqrt{MT_o}}\left[\frac{R}{2}(T_f - T_o) + \int_{T_o}^{T_f} C_v \, dT\right] \quad (g_2)$$

3°) Supposons enfin, simultanément, C_v constant entre T_o et T_f et $\alpha_t = \alpha_i = \alpha$, (g) devient alors :

$$\frac{W_c}{p} = 1{,}544 \frac{l\,a}{\sqrt{MT_o}} \bar{\alpha}\,(T_f - T_o)\left(\frac{R}{2} + C_v\right) \quad (g_3)$$

On retrouve la formule classique [([11]), p. 49].

Remarque.

La définition du coefficient d'accommodation α_t :

$$U_t^{T_o} - U_t^{T_1} = \alpha_t\,(U_t^{T_o} - U_t^{T_f})$$

est équivalente à :

$$T_o - T_1 = \alpha_t\,(T_o - T_f)$$

Par contre, la définition de α_i :

$$U_i^{T_o} - U_i^{T'_1} = \alpha_i\,(U_i^{T_o} - U_i^{T_f})$$

c'est-à-dire :

$$\int_{T_o}^{T'_1} C_v \, dT - \frac{3}{2} R\,(T'_1 - T_o) = \alpha_i\left(\int_{T_o}^{T_f} C_v \, dT - \frac{3}{2} R\,(T_f - T_o)\right)$$

n'est équivalente à : $T_o - T'_1 = \alpha_i (T_o - T_f)$ que si C_v peut être considéré comme constant entre T_o et T_f ; dans ce dernier cas, si l'on a de plus $\alpha_t = \alpha_i$, on a aussi $T_1 = T'_1$.

Conclusion.

L'expression (g) montre que, dans le cas d'une molécule *complexe*, la puissance W_c dissipée par conductibilité calorifique à très basse pression est proportionnelle à la pression p, mais n'est pas proportionnelle à la différence de température $(T_f - T_o)$, même si α_t et α_i sont indépendants de T_o et T_f ; W_c n'est proportionnel à $(T_f - T_o)$ que pour autant que C_v peut être considéré comme constant entre T_o et T_f [relation (g_1)].

La mesure, à très basse pression, de $\frac{W_c}{p}$, connaissant a, l, M, T_o et T_f et les variations de C_v avec T, ne permettrait évidemment pas, à elle seule, la détermination de α_t et α_i. Elle ne donne qu'une relation (g), linéaire d'ailleurs, entre α_t et α_i. Or, par définition, α_t et α_i sont compris entre 0 et 1 ; il résulte de plus des travaux de EUCKEN et BERTRAM (8), EUCKEN (5), HUNSMANN (6), SCHÆFER, RATING et EUCKEN (7), SCHÆFER (4), que l'énergie de translation d'une molécule polyatomique s'accommode mieux que son énergie interne (vibration en particulier), c'est-à-dire que l'on a (*) :

$$\alpha_i \leq \alpha_t$$

La mesure de $\frac{W_c}{p}$ *permet donc d'encadrer la valeur réelle de* α_i *par les deux valeurs limites* α_{i_m} *et* α_{i_M} obtenues à partir de la relation (g), en supposant tour à tour :

$$\alpha_t = 1 \text{ et } \alpha_t = \alpha_i = \alpha\,, \quad \text{(Fig. 1) (**)}$$

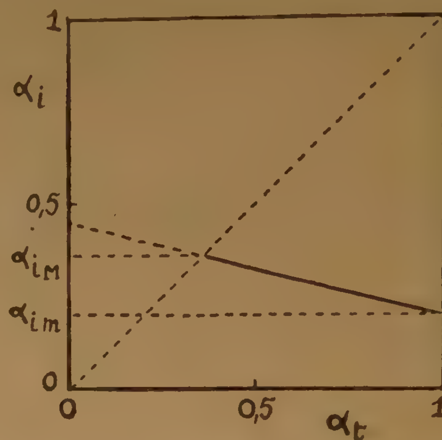


Fig. 1. — Les deux valeurs limites de α_i d'après la relation (g)

II. — COEFFICIENTS D'ACCOMMODATION DE L'ACÉTALDÉHYDE A 273° K SUR LE PLATINE entre 1.000 et 1.300° K

Nous avons montré (13) (14) que des molécules CH_3CHO à basse pression et à la température $T_o = 273°$ K ne se décomposent pas par impact sur un filament de platine chaud, même si la température T_f de celui-ci atteint 1.300° K.

On sait par ailleurs que la pyrolyse homogène de CH_3CHO *pur* (15) a une vitesse notable dès 750° K.

Ces deux faits ne semblent compatibles que si le coefficient d'accommodation α_i pour l'énergie interne (rotation et vibration) de CH_3CHO sur le platine est nettement inférieur à 1.

Aussi avons-nous cherché à déterminer expérimentalement α_i pour des valeurs de T_f comprises entre 1.000 et 1.300° K, en utilisant le montage classique du filament métallique rectiligne tendu suivant l'axe d'une ampoule cylindrique et en nous basant sur la théorie envisagée dans la partie I.

Ce travail a fait récemment l'objet d'une note (16).

Technique expérimentale

Appareillage. — Le montage utilisé est celui décrit précédemment (14) ; seuls, deux appareils de mesure ont été remplacés par des instruments de précision supérieure :

a) le manomètre à Hg (ou la petite jauge de Mac Leod) a été remplacé par un Mac Leod permettant de mesurer une pression comprise entre 10^{-3} et 10^{-2} mm Hg à mieux que ± 2 % près.

b) le voltmètre servant à mesurer la tension aux bornes du filament a été remplacé par un réducteur potentiométrique de

(*) La conclusion à laquelle arrivent ces auteurs pour des gaz polyatomiques est même : $\alpha_i < \alpha_t \simeq 1$. Signalons aussi que la théorie de HERZFELD et GŒPPERT-MAYER (12) laisse attendre, en général, une mauvaise accommodation de l'énergie de vibration.

(**) Remarquons qu'à des températures T_f suffisamment élevées et pour des molécules contenant un assez grand nombre d'atomes, le terme $2\,R(T_f - T_o)$ devient relativement petit devant $\int_{T_o}^{T_f} C_v\,dT - 3/2\,R\,(T_f - T_o)$ de sorte que la valeur obtenue pour α à partir de la relation (g) ne dépend plus beaucoup du choix fait pour la valeur de α_t.

tension de résistance totale égale à 1.100 ohms, sur lequel est branché un potentiomètre de haute précision ; la tension peut ainsi être mesurée à ± 0,0002 volt près.

Mode opératoire. — L'appareil est évacué, durant une heure environ, à 10^{-5} mm Hg (filament allumé à T_f °K), puis la tension U aux bornes du filament est mesurée au potentiomètre. D'où la puissance W_r dissipée par rayonnement et par pertes par conductibilité thermique des supports : $W_r = \frac{U^2}{R_2}$, R_2 étant la résistance électrique du filament.

Le fait que la vapeur de Hg (tension de vapeur à 0° C = 1,85. 10^{-4} mm Hg) soit éliminée ou non de l'ampoule par piègeage ne produit pas une variation lisible de U ; aussi n'avons-nous pas piégé la vapeur de Hg dans les expériences ultérieures.

L'acétaldéhyde est ensuite introduit à basse pression (quelques 10^{-3} mm Hg) dans l'ampoule et l'intensité est augmentée pour ramener le pont au même équilibre que précédemment (même température T_f). On lit alors au Mac Leod la pression *p* et on mesure la puissance totale W dissipée par le filament. D'où la puissance $W_c = W - W_r$ dissipée par conductibilité calorifique gazeuse et $\frac{W_c}{p}$.

Remarque.

Pour établir la relation (g) de conductibilité calorifique gazeuse à très basse pression (partie I), nous avons supposé que le rayon *a* du filament est négligeable devant le rayon *r* de l'ampoule ; s'il n'en était pas ainsi, il faudrait remplacer dans (g) les α par des paramètres α' [cf. (3), p. 319] :

$$\alpha' = \frac{\alpha\,\beta'}{\alpha\,(1 - \beta') + \beta'}$$

avec

$$\beta' = \frac{\beta}{\frac{a}{r}\,(1 - \beta) + \beta}$$

β étant le coefficient d'accommodation du gaz sur la paroi de l'ampoule.

α' est d'autant plus voisin de α que β' est plus voisin de 1, c'est-à-dire que β est lui-même plus voisin de 1 et que a/r est plus petit.

Or, ici, nous avons : a = 0,05 mm et r = 27 mm ; d'où : a/r = 0,00185 ; par conséquent, même si β avait une valeur aussi faible que 0,1, β' serait déjà égal à 0,985 et α' serait déjà supérieur à 0,985 α, c'est-à-dire très voisin de α.

Avec le présent montage, il est donc justifié d'utiliser la relation de conductibilité calorifique gazeuse à très basse pression sous la forme simple (β' = 1) que nous avons établie (g) dans la partie I.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Dans le tableau I sont rassemblés nos résultats expérimentaux pour différentes températures T_f et pour les trois plus basses pressions envisagées (*).

(*) Afin de ne pas surcharger inutilement le texte, nous ne donnons pas ici nos résultats expérimentaux pour des pressions supérieures à celles envisagées dans le tableau I; ce sont, en effet, uniquement les valeurs de $\frac{W_c}{p}$ (indépendantes de *p*) dans le domaine de Knudsen qui nous serviront dans la suite.

Tableau I

R_2 ohm	T_f °K	W_r watt	W_c/p watt/mm Hg		
5,00	1000	0,308	4,6	4,7	
5,50	1100	0,499	5,2	5,25	4,3
6,00	1205	0,780	5,8	5,75	4,75
6,50	1310	1,194	5,95	6,0	5,1
Pression $p_{mmHg} \cdot 10^3$			3,25	6,35	11,7

Comme le montre la figure 2, $\frac{W_c}{p}$ est pratiquement indépendant de p aux très basses pressions, puis décroît ensuite quand p augmente. L'expérience montre que si l'on continue à augmenter la pression, $\frac{W_c}{p}$ décroît encore et tend vers zéro à haute pression (14).

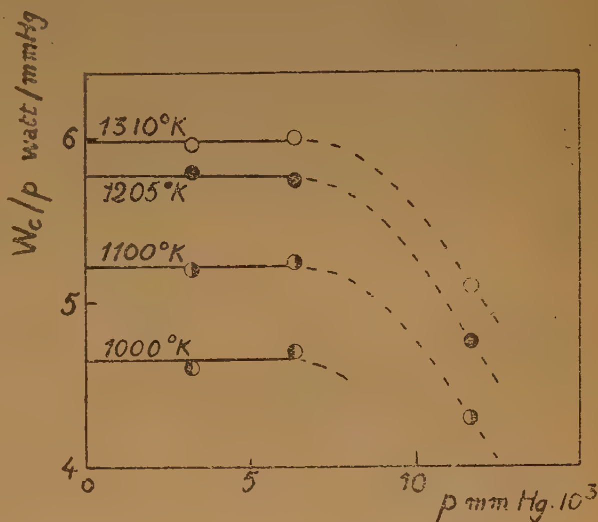


Fig. 2. — W_c/p en fonction de la pression.

Ces résultats sont conformes aux prévisions théoriques : en effet, lorsque la pression est suffisamment basse pour que le libre parcours moyen des molécules soit supérieur au rayon de l'ampoule, les molécules qui viennent frapper le filament sont à la température T_0 de la paroi et la formule (g) est valable. Dès que la pression croît au-dessus de la valeur critique du domaine de Knudsen, la température moyenne des molécules qui rencontrent le filament devient supérieure à T_0 ; sa valeur T_λ, pour un gaz donné, est fonction de la pression et des coefficients d'accommodation du gaz sur le filament (17) ; tout d'abord très légèrement supérieur à T_0, T_λ croît ensuite rapidement pour tendre vers T_f à haute pression. Autrement dit $\frac{W_c}{p}$, qui doit être rigoureusement indépendant de *p* dans le domaine de Knudsen, doit tout d'abord garder pratiquement la même

valeur un peu au-delà de ce domaine, puis doit décroître assez rapidement quand p croît et tendre vers zéro à haute pression.

C'est bien ce qu'on observe ici : la pression à laquelle le libre parcours moyen des molécules CH_3CHO devient de l'ordre de grandeur du rayon de l'ampoule, est en effet de l'ordre de quelque 10^{-3} mm Hg.

EVALUATION DE α_i

Les ordonnées des paliers aux très basses pressions, des courbes de la figure 2, donnent les valeurs, à différentes températures T_f, de $\frac{W_c}{p}$ dans le domaine de Knudsen. Nous possédons, dès lors, pour chaque température T_f, une relation linéaire (g) entre α_t et α_i, pourvu que l'on sache évaluer $\int_{T_o}^{T_f} C_v \, dT$.

Or, Pitzer et Weltner [18] ont calculé récemment la chaleur spécifique C_p de CH_3CHO de 298 à 1.000° K à partir des données spectroscopiques, en supposant que CH_3CHO se comporte comme un gaz parfait (*). On en déduit facilement ($C_p - C_v = R$) les valeurs de C_v entre 298 et 1.000° K. Nous avons tracé la courbe représentative des variations de C_v

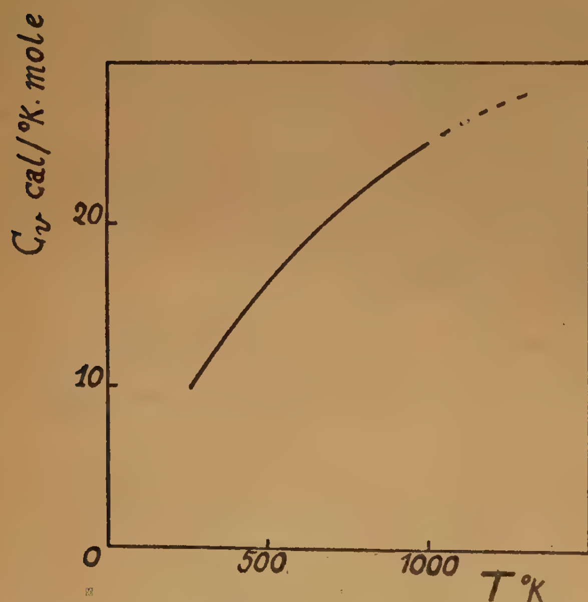


Fig. 3. — Chaleur spécifique à volume constant de l'acétaldéhyde en fonction de la température d'après Pitzer et Weltner [18].

avec T et nous l'avons extrapolée jusqu'à 1.310° K (fig. 3).

Nous pouvons dès lors évaluer par intégration graphique, $\int_{T_o}^{T_f} C_v \, dT$, d'où une relation linéaire entre α_t et α_i pour chaque température T_f (fig. 4)

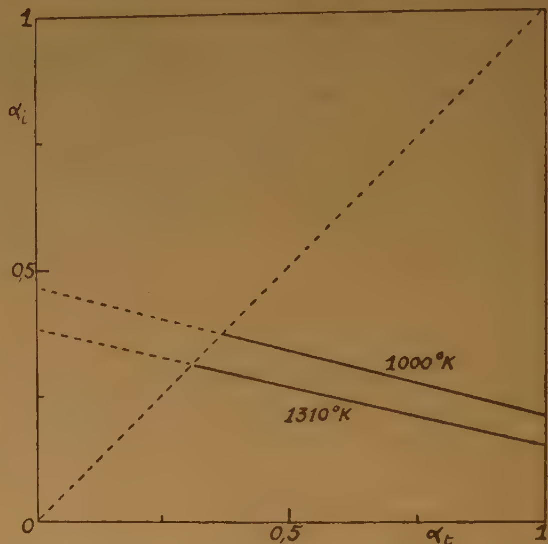


Fig. 4. — La relation linéaire (g) entre α_t et α_i pour $T_f = 1.000°$ K et $T_f = 1.310°$ K.

Tableau II

T_f °K	W_c/p watt mmHg (valeur moyenne aux très basses pressions).	$\int_{T_o}^{T_f} C_v \, dT$ cal/mole	αi_m ($\alpha_t = 1$)	αi_M ($\alpha_t = \alpha_i = \bar{\alpha}$)
1000	4,65	13.600	0,21	0,37
1100	5,22	16.200	0,19	0,35
1205	5,77	19.000	0,17	0,33
1310	5,98	21.850	0,15	0,31

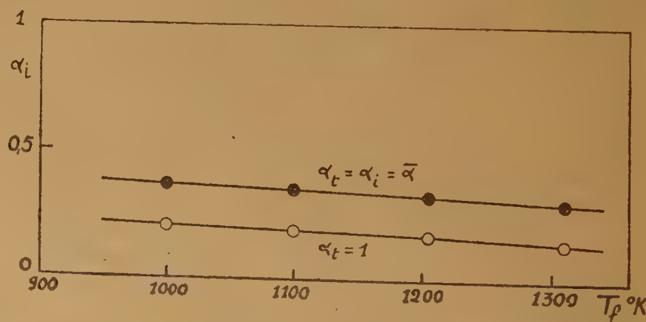


Fig. 5. — Influence de la température du filament sur le coefficient d'accommodation α_i.

(*) Les valeurs ainsi calculées sont en très bon accord avec les déterminations expérimentales récentes de Coleman et De Vries [19] à 25, 50, 100 et 150° C, si l'on prend soin de faire la correction (appréciable à ces basses températures) d'imperfection gazeuse, en tenant compte du second coefficient du viriel mesuré par Alexander et Lambert [20].

et les deux valeurs limites α_{iM} et α_{im} de α_i suivant qu'on suppose $\alpha_t = \alpha_i = \bar{\alpha}$ ou $\alpha_t = 1$, respectivement. Le tableau II et la figure 5 donnent le résultat de ces calculs.

Pour 1.000° K $< T_f <$ 1.310° K, α_i est compris entre 0,15 et 0,37 et α_t entre 0,3 et 1 (cf. fig. 4). On constate de plus que $\alpha_{iM} = \bar{\alpha}$ et α_{im} décroissent légèrement quand T_f croît (*).

Remarque.

Certains auteurs ont montré que les coefficients d'accommodation de molécules gazeuses simples varient beaucoup avec l'état de la surface, tout spécialement par suite de la présence de films de gaz adsorbés, dont il est extrêmement difficile de se débarrasser [cf. par exemple ([23])].

Par contre, d'après SCHÆFER ([4]), on ne devrait pas s'attendre à des effets importants, dans le cas d'un gaz *polyatomique*, lorsque la surface est recouverte d'un film gazeux, au lieu d'être soigneusement dégazée. Il n'y aurait par suite pas lieu de se demander si les valeurs déterminées dans ce travail concernent une surface de platine « rigoureusement propre » ou, au contraire, une surface couverte de molécules adsorbées. Quoi qu'il en soit et même si la présence de gaz adsorbés a une importance ici, le fait que la valeur de W_c/p est reproductible d'une expérience à l'autre et constante dans le temps au cours d'une même manipulation à mieux que 5 % près, indique que nous avons affaire à une surface de platine *d'efficacité constante* vis-à-vis de l'accommodation de l'acétaldéhyde.

Notons enfin que ces déterminations relatives à l'accommodation de l'acétaldéhyde ont été *intercalées* dans l'ensemble des expériences sur la *décomposition thermique* de cette substance (à plus forte pression) en présence du *même filament* de platine incandescent ([13]), ([14]), de façon à ce que les *coefficients d'accommodation déterminés ici correspondent à un état de surface du platine aussi voisin que possible de son état dans les expériences de pyrolyse.*

Calcul d'erreur.

La résistance R_2 est déterminée à mieux que $\pm$ 0,02 % près. La tension U est mesurée à mieux que $\pm$ 0,05 % près. Les puissances W et W_r sont donc déterminées à $\pm$ 0,1 % près et la puissance W_c (pour p $\simeq 5.10^{-3}$ mm Hg) à $\pm$ 3 % près à $T_f \simeq$ 1.000° K et à $\pm$ 10 % près à $T_f \simeq$ 1.300° K.

La mesure de la pression p (vers 5.10^{-3} mm Hg) n'est possible qu'à $\pm$ 2 % près. W_c/p (dans le domaine de KNUDSEN) est donc connu à mieux que $\pm$ 5 % près à $T_f \simeq$ 1.000° K et $\pm$ 12 % près à $T_f \simeq$ 1.300° K.

Les erreurs relatives sur a, l, $T_f - T_0$ et $\int_{T_0}^{T_f} C_v . dT$ sont inférieures chacune à $\pm$ 2 %.

Enfin, le fait que la répartition de température du filament n'est pas absolument uniforme (chute aux extrémités (fig. 6)) introduit dans notre évaluation de α_{im} et α_{iM} une erreur par défaut qui peut atteindre quelques %.

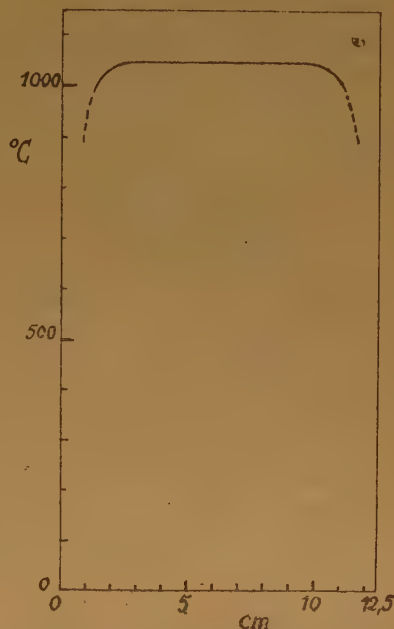


Fig. 6. — Répartition de température le long du filament sous vide : température de brillance en °C en fonction de la distance.

En résumé, α_{im} et α_{iM} peuvent être considérés comme déterminés en valeur absolue à mieux que $\pm$ 20 % près à $T_f \simeq$ 1.000° K et $\pm$ 30 % près à $T_f \simeq$ 1.300° K.

Or, à toute température T_f, on a : $\alpha_{iM} \simeq 2\alpha_{im}$.

Autrement dit, l'imprécision sur α_i résulte essentiellement de l'ignorance de la valeur de α_t.

Remarque.

Les courbes de la figure 2 montrent clairement qu'il est indispensable, pour pouvoir utiliser la relation (g) dans la détermination d'un coefficient d'accommodation, de se placer à une pression suffisamment basse ; si la pression était trop forte (au-delà du domaine de KNUDSEN), la température des molécules qui frappent le filament serait supérieure à la température T_0 de la paroi de l'ampoule ([17]) et la valeur mesurée de W_c/p serait inférieure à la valeur de cette expression dans le domaine de KNUDSEN. Par conséquent, en travaillant à une pression trop élevée, l'application fallacieuse de la relation (g) conduirait à une valeur du coefficient d'accommodation erronée par défaut, erreur qui serait d'autant plus importante que la pression serait plus forte.

(*) Une telle décroissance, lorsque T_f croît, a déjà été observée, dans le cas de molécules polyatomiques, en particulier par : ARCHER ([21]), ROWLEY et EVANS ([22]) pour le coefficient d'accommodation moyen $\bar{\alpha}$. — EUCKEN et BERTRAM ([8]), EUCKEN ([5]), HUNSMANN ([6]) pour le coefficient d'accommodation α_{im} (en posant $\alpha_t = 1$). — STROHMEIER, GRAU (cf. [4]) pour les trois coefficients d'accommodation $\bar{\alpha}$, α_{im} ($\alpha_t = 1$) et α_{vm} ($\alpha_t = \alpha_r = 1$).

ÉVALUATION DE T_1 ET T'_1 EN FONCTION DE T_f

1° *Evaluation de T_1.* — La température T_1 du gaz en équilibre qui aurait la même énergie molaire moyenne de translation que les molécules qui quittent le filament est simplement donnée par la relation :

$$T_1 = T_0 + \alpha_t \ (T_f - T_0)$$

Dans le tableau III est donné le résultat de ces calculs, à chaque température T_f, dans les deux cas extrêmes

$$\alpha_t = 1 \ (T_1 = T_{1M}) \text{ et } \alpha_t = \alpha_{iM} \ (T_1 = T_{1m})$$

2° *Evaluation de T'_1.* — Pour évaluer la température T'_1 du gaz en équilibre qui aurait la même énergie molaire moyenne interne (rotation et vibration) que les molécules qui viennent de subir un choc sur le filament, partons de la définition de α_i :

$$\alpha_i = \frac{U_i^{T'_1} - U_i^{T_0}}{U_i^{T_f} - U_i^{T_0}}$$

On en déduit :

$$\int_{T_0}^{T'_1} C_v \, dT - \frac{3}{2} R \, (T'_1 - T_0) = \alpha_i \left\{ \int_{T_0}^{T_f} C_v \, dT - \frac{3}{2} R \, (T_f - T_0) \right\}$$

Connaissant α_i, cette relation nous permet de calculer, pour chaque valeur de T_f, la valeur correspondante de T'_1.

Dans le tableau III et sur la figure 7 est donné le résultat de ces calculs, pour les deux valeurs extrêmes α_{im} ($T'_1 = T'_{1m}$) et α_{iM} ($T'_1 = T'_{1M}$) de α_i, à chaque température T_f.

Les molécules CH_3CHO qui viennent de subir un choc sur le filament de platine ont une énergie interne moyenne (rotation et vibration) *qui correspond à des températures T'_1 très nettement plus basses que la température T_f du platine et encore inférieures à 700° K environ quand le filament est à 1.300° K.*

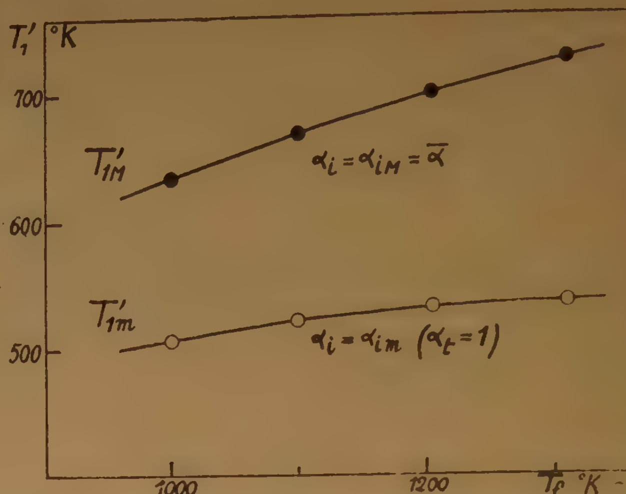


Fig. 7. — Influence de la température du filament sur la « température interne » moyenne des molécules CH_3CHO qui quittent le filament.

TABLEAU III

T_f °K	Hypothèse : $\alpha_i = \alpha_{im}$ ($\alpha_t = 1$)		Hypothèse : $\alpha_i = \alpha_{iM}$ ($\alpha_t = \alpha_{iM} = \bar{\alpha}$)	
	T_{1M} °K	T'_{1m} °K	T_{1m} °K	T'_{1M} °K
1000	1000	506	542	634
1100	1100	522	563	669
1205	1205	532	580	700
1310	1310	536	595	726

CONCLUSIONS

1. — Le coefficient d'accommodation α_i de l'énergie interne (rotation et vibration) d'une molécule complexe sur une surface métallique chauffée à relativement haute température (supérieure à 1.000° K) ne peut être déterminé que très approximativement en raison :

a) des erreurs expérimentales dont il est difficile de diminuer l'importance, en particulier en ce qui concerne la mesure de la puissance W_c (dissipée par conductibilité calorifique gazeuse) qui, à ces hautes températures, ne représente que quelques % de la puissance totale W dissipée.

b) du fait, surtout, qu'on ignore la valeur du coefficient d'accommodation α_t de l'énergie de translation

Il est cependant possible de déterminer, à une même température T_f du métal, une limite inférieure α_{im} et une limite supérieure α_{iM} pour α_i et, par conséquent, deux telles limites pour la température correspondant à l'énergie interne moyenne des molécules qui viennent de subir un choc sur le filament métallique.

2. — Nous avons ainsi pu montrer que le coefficient d'accommodation α_i de CH_3CHO (à 273° K) sur le platine (entre 1.000 et 1.300° K) est compris entre 0,1 et 0,4 et décroît quand la température du platine croît de sorte que les molécules CH_3CHO qui

quittent le filament ont une énergie interne moyenne qui correspond à des températures très nettement plus basses que la température du platine et encore inférieures à 700° K environ quand la surface métallique est à 1.300° K.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux de WHALEY (25) qui indiquent une très mauvaise accommodation de l'énergie vibratoire des molécules CH_3OH, $(CH_3)_2O$, $(CH_3)_2CO$ sur un filament de platine incandescent. De même, les observations de DOTY (24) montrent que des molécules CH_3Cl venant frapper, à basse pression, un filament métallique incandescent, ne se mettent pas en équilibre de température avec ce dernier ; il en résulte donc que, dans ce cas également, le coefficient d'accommodation α_i est inférieur à 1. Par contre, il serait égal à 1 pour les molécules d'halogènes Br_2 et Cl_2.

3. — S'il est possible de décomposer à très basse pression de l'acétaldéhyde par impact sur un filament de platine chaud, il ne faut s'attendre à observer une vitesse appréciable de décomposition (*) qu'à des températures du filament nettement supérieures à 1.300° K, pour les trois raisons suivantes :

a) le coefficient d'accommodation α_i de CH_3CHO sur le platine est inférieur à 0,4 ($T_f \geq$ 1.000° K) et décroît quand T_f croît ;

b) la proportion de molécules CH_3CHO « chaudes » est faible (elle est égale au rapport des surfaces du filament et de l'ampoule) ;

c) aux très basses pressions du domaine de KNUDSEN, on n'a pratiquement pas de chocs en phase gazeuse ; or, la pyrolyse homogène de CH_3CHO est une réaction en chaînes et, à ces très basses pressions, les processus biparticulaires de propagation des chaînes en phase gazeuse sont exclus ; on peut donc espérer observer tout au plus un processus primaire de décomposition de CH_3CHO en radicaux libres et des recombinaisons de radicaux à la paroi. Or, un tel processus primaire nécessite une forte énergie d'activation et a, par suite, une vitesse bien inférieure à celle de la réaction en chaînes qu'on observe à plus haute pression.

En essayant de décomposer, aux très basses pressions du domaine de KNUDSEN, de l'acétaldéhyde par impact sur un filament métallique (Pt, Pt-Rh, Au ou W) incandescent, nous avons l'espoir d'atteindre l'acte *primaire* de décomposition thermique de cette substance. En particulier, en plaçant le filament devant la fente d'un spectromètre de masse, il serait ainsi possible de déterminer la nature des produits primaires de pyrolyse de l'acétaldéhyde.

Un tel cracking serait *hétérogène* (en ce sens qu'à ces très basses pressions, l'activation des molécules CH_3CHO a uniquement lieu par choc avec le filament) mais *non catalytique*, puisque nous avons montré (13), (14) que dans la pyrolyse de l'acétaldéhyde (à plus forte pression), le filament (Pt, Pt-Rh, Au ou W) agit seulement comme moyen de chauffage et nullement comme catalyseur.

Le présent travail a été exécuté au Laboratoire de M. le Professeur M. LETORT. Nous lui exprimons nos très sincères remerciements pour le grand intérêt qu'il n'a cessé d'y porter.

Université de Nancy.
Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques.

(*) Notons que RICE et BYCK (26), projetant un rayon moléculaire de $(CH_3)_2CO$ ou de $(CH_3)_2Hg$ sur une lame de platine à 1.600°C, n'ont pas observé de décomposition mesurable de ces substances.

RÉFÉRENCES

(1) SMOLUCHOWSKI. — *Akad. Wiss. Wien*, **107**, 304 (1898) ; **108**, 5 (1899).
(2) M. KNUDSEN. — *Ann. Phys.*, **34**, 593 (1911).
(3) E. H. KENNARD. — *Kinetic Theory of Gases*, New-York et Londres (1938).
(4) K. SCHÆFER. — *Fortschr. chem. Forsch.*, **1**, 61 (1949).
(5) A. EUCKEN. — *Naturwiss.*, **25**, 209 (1937).
(6) W. HUNSMANN. — *Z. Elektr.*, **44**, 606 (1938).
(7) K. SCHÆFER, W. RATING et A. EUCKEN. — *Ann. Phys.*, **42**, 176 (1942).
(8) A. EUCKEN et A. BERTRAM. — *Z. phys. Chem.*, **B 31**, 361 (1935).
(9) L. B. LŒB. — *The Kinetic Theory of Gases*, New-York et Londres (1934).
(10) S. DUSHMAN. — *Scientific Foundations of Vacuum Technique*, New-York et Londres (1949).
(11) M. KNUDSEN. — *The Kinetic Theory of Gases*, Londres (1946).
(12) K. F. HERZFELD et M. GŒPPERT-MAYER. — *Z. phys. Chem.* (Bondensteinfestband), 669 (1931).
(13) M. NICLAUSE, X. DUVAL et M. LETORT. — *C. R.*, **231**, 491 (1950).
(14) M. NICLAUSE et X. DUVAL. — *J. Chimie Physique*, **47**, 850 (1950).
(15) M. NICLAUSE, P. GOLDFINGER et M. LETORT. — *C. R.*, **229**, 437 (1949).
(16) X. DUVAL et M. NICLAUSE. — *C. R.*, **231**, 518 (1950).
(17) I. LANGMUIR. — *J. Am. Chem. Soc.*, **37**, 417 (1915).
(18) K. S. PITZER et W. WELTNER. — *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2842 (1949).
(19) C. F. COLEMAN et T. DE VRIES. — *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2839 (1949).
(20) E. A. ALEXANDER et J. D. LAMBERT. — *Trans. Far. Soc.*, **37**, 421 (1941).
(21) C. T. ARCHER. — *Phil. Mag.*, **19**, 901 (1935).
(22) H. H. ROWLEY et EVANS. — *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2059 (1935).
(23) K. B. BLODGETT et I. LANGMUIR. — *Phys. Rev.*, **40**, 78 (1932).
(24) P. M. DOTY. — *J. Chem. Phys.*, **12**, 399 (1944).
(25) F. R. WHALEY. — *J. Chem. Phys.*, **1**, 186 (1933).
(26) F. O. RICE et H. T. BYCK. — *Proc. Roy. Soc.* (London), **A 132**, 50 (1931).

VARIATIONS DE L'ABONDANCE DU SOUFRE 34

par B. LAZARD, G. NIEF, E. ROTH.
Commissariat à l'énergie atomique — Service de chimie physique

Manuscrit reçu le 3-10-51.

SOMMAIRE

Les auteurs ont étudié les rapports isotopiques $\frac{^{34}S}{^{32}S}$ de dix échantillons de soufre natif et de trois de pyrite. Des variations extrêmes de 5 % ont été observées. Les valeurs obtenues ont été reliées à celles publiées par THODE. Ils donnent la méthode de préparation des échantillons et discutent les spectres obtenus.

La variation de la composition isotopique des éléments suivant l'origine des minerais a d'abord été mise en évidence dans le cas des isotopes terminaux stables des familles radioactives naturelles. C'est le cas du plomb, pour lequel la proportion des différents isotopes peut servir à la détermination de l'âge de ses minerais.

Depuis quelques années, l'étude des éléments stables, sans parents radioactifs naturels, a mis en évidence des variations pouvant aller jusqu'à 10 % de l'abondance de l'un des isotopes. Les chiffres publiés se rapportent à l'hydrogène, au carbone, au bore, à l'oxygène et au soufre. Dans le cas de l'hydrogène, des études déjà anciennes ont été faites par mesure de densité de l'eau, et de légères différences dans la proportion de deutérium ont ainsi été relevées entre l'eau provenant de la fonte des glaciers et l'eau de mer.

Pour le soufre, une étude de THODE et ses collaborateurs, utilisant la spectrométrie de masse, essaie de lier les variations de l'abondance du soufre 34 et du soufre 36 aux températures de dépôt des minerais, comme cela a été fait par UREY dans le cas de l'oxygène. Nous avons analysé une dizaine d'échantillons de soufre natif d'origines géographiques très diverses et trois échantillons de pyrite (*). Ces analyses montrent, elles aussi, l'existence de variations qui vont jusqu'à 5 % de l'abondance du soufre 34, et de variations au moins aussi importantes, mais non mesurées avec précision, sur le soufre 36. Nous avons relié nos mesures à celles de THODE par la redétermination, avec nos appareils, de deux échantillons déjà analysés par cet auteur.

Principe de l'analyse.

Les soufres et pyrites étudiés ont été convertis en SO_2, puis analysés au spectromètre de masse en mesurant le rapport des hauteurs de pics d'origine moléculaire qui apparaissent dans le spectre aux masses 64 et 66.

Le pic de masse 64 correspond à la molécule $^{32}S^{16}O^{16}O$; le pic de masse 66 résulte de la superposition des courants ioniques correspondant aux molécules



$$^{34}S^{16}O^{16}O,\ ^{32}S^{16}O^{18}O,\ ^{32}S^{17}O^{17}O,\ ^{33}S^{17}O^{16}O.$$

La contribution de $^{33}S^{17}O^{16}O$ est suffisamment faible pour être négligée (*). Le rapport $\frac{(^{34}S)}{(^{32}S)}$ est donc, à cette contribution près, égal à la différence du rapport de l'intensité du pic 66 à celle du pic 64 et du rapport de l'intensité du pic 34 à celle du pic 32, dans le spectre de l'oxygène ayant servi à la combustion.

Ce dernier contient la contribution de l'oxygène 18 et celle, moins importante, de l'oxygène 17 au pic 66.

L'oxygène dont nous nous sommes servis, et qui provenait de la même bouteille pour tous nos échantillons, a été analysé à cet effet, et la composition en a été trouvée normale : le rapport $\frac{34}{32} = 0{,}004$.

Mode opératoire.

1°) *Préparation des échantillons.* — Les échantillons étaient brûlés, sous vide, dans l'appareil schéma-

---

(*) Ces échantillons nous ont été en majeure partie fournis par M. Nœtzlin.

(*) L'abondance moyenne des isotopes est :
pour le soufre $^{32}S = 95{,}1$, pour l'oxygène $^{16}O = 99{,}76$
$^{33}S = 0{,}74$ $^{17}O = 0{,}041$
$^{34}S = 4{,}2$ $^{18}O = 0{,}20$
$^{36}S = 0{,}016$
$^{33}S^{17}O^{16}O$ sera donc 0,014 % de $^{34}S^{16}O^{16}O$.

tisé figure (1). Pour cela, une fois le vide effectué, l'oxygène est introduit après purification par passage à travers un tube en U rempli de charbon actif refroidi à — 70° C, ceci afin d'éliminer les hydrocarbures provenant des caoutchoucs de liaison entre la bouteille d'oxygène et l'appareil, ainsi que la vapeur d'eau.

Le tube, contenant l'échantillon finement pulvérisé dans une nacelle en silice, est alors chauffé jusqu'à inflammation du soufre ou incandescence de la pyrite, et la réaction se poursuit seule jusqu'à combustion complète.

Dans le cas de la pyrite, on vérifie après le grillage l'absence de sulfures et de sulfates dans la poudre résiduelle par les réactions à l'acétate de plomb et au chlorure de baryum.

Un piège, refroidi à — 115° C par un mélange d'alcool et d'azote liquide, fait suite au tube de combustion. Le SO_2 entraîné par le courant d'oxygène se dépose sur ses parois. L'oxygène n'est pas condensé.

et celui de l'autre n'a permis de déceler de variation du rapport $^{34}S/^{32}S$ ou d'augmentation du taux d'impuretés dans l'ampoule anormale.

Analyses au spectromètre de masse.

Nous disposions de deux spectromètres C.S.F. SM 221. Le premier a un pouvoir de résolution voisin de 100; il est muni d'un enregistreur speedomax MECI. Le second a un pouvoir de résolution de l'ordre de 220 et les lectures sont faites sur l'échelle d'un galvanomètre A.O.I.P.

Les analyses ont été faites en comparant chaque échantillon à un SO_2 standard. Ceci permet d'obtenir des comparaisons non entachées d'erreurs dues aux fluctuations présentées, d'un jour à l'autre, par les analyses d'un même gaz sur un même appareil.

Ces fluctuations peuvent atteindre 1 à 2 % sur l'appareil n° 2, 0,5 % seulement sur le n° 1. Par contre, au cours d'une même journée, elles restent dans tous les cas inférieures à 0,5 %.

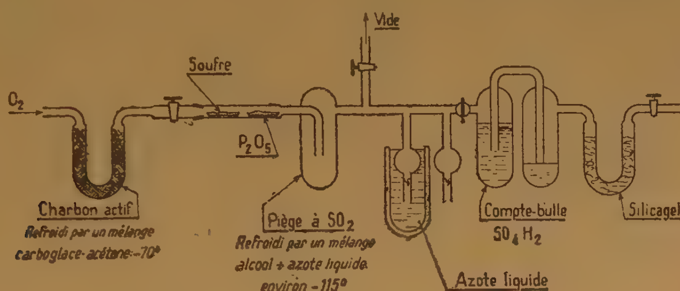


Fig.1. *Appareil de conversion en SO_2*

Lorsque la réaction est terminée, on arrête l'arrivée d'oxygène et l'on pompe celui qui reste au-dessus du SO_2 maintenu vers — 120° C dans le piège.

On laisse alors le piège revenir lentement à la température ordinaire. Le SO_2 se sublime et se condense dans une des ampoules, refroidie à l'azote liquide, qui est ensuite scellée.

Le compte-bulles sert à observer le débit d'oxygène, et permet de faire des rentrées d'air sec dans l'appareil.

Deux ampoules de chaque échantillon sont préparées au cours de deux opérations distinctes. Sur plus de trente préparations d'ampoules, quatre ont présenté des anomalies, soit au cours de la combustion (fumées blanches), soit au cours de la sublimation du SO_2 (résidu sublimant lentement). Dans aucun de ces quatre cas, la comparaison entre le gaz de celles des ampoules dont la préparation avait été normale

On analysait donc successivement le gaz inconnu, le standard, à nouveau le gaz inconnu, et l'on répétait cette opération plusieurs fois.

Sur chaque prise de gaz, on relevait au moins six fois les pics des masses 64, 65, 66, 68. On obtenait donc 18 relevés du gaz de l'ampoule et 12 du standard pendant le même temps.

Pour que les mesures faites sur les gaz des diverses ampoules soient comparables, tous étaient analysés dans le spectromètre sous la même pression. Ceci pour que, d'une part, l'écoulement des gaz à l'entrée dans le spectromètre suive la même loi dans tous les cas (ce régime d'écoulement est intermédiaire entre le régime purement visqueux et le régime purement moléculaire [*]), et pour que d'autre part, les pics

(*) La discrimination apportée par le capillaire d'entrée peut atteindre 1,5 % du rapport $^{34}S/^{32}S$.

analogues aient sensiblement la même intensité au cours de toutes les analyses. Dans le cas des spectres enregistrés, un jeu de shunts appropriés permettait d'obtenir pour tous les pics d'un même spectre, des déviations à peu près égales. La comparaison entre échantillons était ainsi affranchie des erreurs de linéarité de l'enregistreur, et des erreurs sur le rapport des shunts puisque nous utilisions toujours les deux mêmes.

L'appareil n° 1 ne permet pas la résolution complète des pics de masses 64, 65 et 66 ; une estimation de la contribution du *pied* du pic 65 au pic 66 est nécessaire pour obtenir des valeurs absolues des rapports 66/64. La reproductibilité entre les moyennes de 6 pointés est de l'ordre de 1/1.000, tant pour le standard que pour le gaz à analyser.

Sur l'appareil n° 2, les mêmes précautions ont été observées. Toutefois, l'incertitude plus grande des pointés sur une échelle de galvanomètre et celle d'un « balayage » manuel du spectre ont rendu nécessaire d'effectuer jusqu'à 60 mesures sur le gaz d'une même ampoule.

De plus, sur cet appareil moins sensible, les fortes pressions de gaz utilisées (quelques 10^{-5} mm de Hg mesurés à la jauge à ionisation) provoquent une évolution rapide du filament qui se traduit par une diminution de sensibilité au cours des relevés. D'où la nécessité de tracer une courbe de décroissance générale en fonction du temps et d'interpoler les valeurs de l'un des pics pour les rapporter aux instants auxquels l'autre était mesuré.

La reproductibilité et la précision estimées sont, de ce fait, moins bonnes, environ 2/1.000, pour les mesures faites avec cet appareil. Par contre, la meilleure résolution fait que les pics 64, 65 et 66 sont complètement séparés.

TABLEAU I

Nature de l'échantillon	Rapport $\frac{^{32}S}{^{34}S}$			Valeur de ^{34}S pour $^{32}S = 100$	
	app. n° 1	app. n° 2	Valeur de Thode	app. n° 1	app. n° 2
Marcassite. Cambridge, Angleterre	23,06		23,00	4,338	
Soufre natif (1). Ile Vanua Haver, Nouvelles Hébrides, Vallée de Nagusi	22,30			4,485	
Soufre natif (2). Pouzzoles (Italie), Portes de l'Enfer	22,30			4,485	
Pyrite. Chizeuil, France	22,27	22,27		4,490	4,491
Soufre natif, substrat pulvérulent (3). Guadeloupe	22,18			4,508	
Soufre du commerce ayant servi de standard (4); origine inconnue	22,17	22,19		4,510	4,507
Soufre natif (3). Guadeloupe, cristaux superficiels.	22,16			4,513	
Pyrite. Utah, U. S. A.	22,12		22,12	4,521	
Soufre cristallisé dans CS_2 (5). Origine inconnue	22,11			4,523	
Soufre natif (6). Guadeloupe		22,10			4,524
Soufre natif (7). Guadeloupe		22,09			4,526
Soufre cristallisé sur de la calcite (8). Agrigente, Sicile	22,06			4,532	
Soufre cristallisé. Origine hydrothermale. Sicile	21,89			4,578	
Précision relative sur chacune des mesures :	± 1/1000	± 2/1000		± 1/1000	± 2/1000

(1) Soufre d'origine volcanique, rapporté par M. AUBERT DE LA RUE.
(2) *Idem.*
(3) Soufre recueilli, en juin 1950, par M. BURET dans la soufrière de la Guadeloupe entre les deux chaudières au défilé de l'échelle. Nous avons séparé de la masse pulvérulente, la couche superficielle cristallisée en cristaux fins.
(4) Soufre ayant servi à fabriquer le gaz de référence pour les analyses.
(5) Les cristaux de grandes dimensions, et de petites dimensions analysés séparément ne présentent pas de différence.
(6) Soufre recueilli au lac de Soufre.
(7) Soufre recueilli au débouché des fumerolles au Col de l'Echelle
(8) Un gros cristal cubique de 1 cm de côté.

Pureté des échantillons.

Nous avons procédé à l'analyse qualitative des gaz de chacune des ampoules au moyen des spectromètres de masse. L'impureté principale était toujours CO_2 qui représentait 1 à 2 % du SO_2. Les autres impuretés sont éliminées au cours de la préparation, soit au cours du pompage, soit lors de la distillation de l'échantillon.

Dans tous les SO_2 analysés, nous avons observé des pics aux masses 80, 81, 82. L'importance de ces pics augmente souvent au cours de l'analyse, ce qui peut leur assigner une origine secondaire (formation dans la source d'ions), et le pic 80 peut atteindre 1 à 2 % du pic 64.

Les rapports $\frac{81}{80}$ et $\frac{82}{80}$ sont sensiblement doubles des rapports $\frac{65}{64}$ et $\frac{66}{64}$, ce qui rend difficile l'assignation de ces pics à la molécule SO_3. Pour celle-ci, en effet, on devrait s'attendre à observer des pics 80 = 100, 81 = 0, 882 et 82 = 5,02, lorsque pour SO_2 64 = 100, 65 = 0,815, 66 = 4,82 ; or nous observions des pics 81 de l'ordre de 1,5 et 82 de l'ordre de 9 pour un pic 80 = 100.

L'importance double des pics 81 et 82 suggère que les pics de masse 80, 81, 82 sont dus à des ions S_2O^+.

Le mécanisme de la formation de ces ions n'a pu être déterminé.

La possibilité qu'ils proviennent de la décomposition de monoxyde de soufre (auquel la formule $(SO)_2$ a été attribuée), lui-même formé dans la source d'ions, a été examinée. Nous avons préparé et essayé d'analyser des échantillons de ce corps, afin de vérifier s'il donnait naissance à un spectre autour des masses 80.

Mais les spectres obtenus ne furent jamais différents de celui de SO_2 pur ; nous avons vérifié que le monoxyde de soufre se décompose en passant à travers le capillaire d'entrée dans le spectromètre.

Résultats.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau I, donnés sous la forme permettant la comparaison directe avec les valeurs de THODE (données en $^{32}S/^{34}S$), et sous la forme habituelle en assignant à ^{32}S la valeur 100.

Ils sont en bon accord avec ceux de THODE pour les échantillons que celui-ci nous a envoyés (*). L'un de ceux-ci est la pyrite de l'Utah (U.S.A.) qui a servi à préparer le gaz standard de THODE. Nous avons adopté pour cet échantillon la valeur $^{34}S/^{32}S = 22{,}12$, indiquée par cet auteur, la valeur trouvée par nous pour ce rapport n'en différant pas de façon significative.

Pour l'échantillon de marcassite, nous donnons $\frac{^{32}S}{^{34}S} = 23{,}06$ et THODE $\frac{^{32}S}{^{34}S} = 23{,}00$. Cette différence est à la limite de celles permises par les précisions indiquées respectivement par THODE et nous sur les mesures $\left(\pm \frac{2}{1000} \text{ et } \pm \frac{1}{1000}\right)$. Enfin, les mesures faites sur nos deux instruments concordent, aux erreurs estimées près.

Nous tenons à remercier MM. R. BOURGUILLOT et G. DUCHEYLARD, qui ont effectué une grande partie des manipulations de préparation et d'analyse des échantillons.

(*) Les deux échantillons figurant au tableau I nous ont été fournis à l'état de minerais.

BIBLIOGRAPHIE

I. — *Composition isotopique du soufre.*

THODE H. G., MACNAMARA J., COLLINS C. B. — *Canadian J. Research*, **B 27,** 361, 1949.
SZABO A., TUDGE A., MACNAMARA J., THODE H. G. — *Science* **111,** 464, 1950.
MACNAMARA J., THODE H. G. — *Phys. Rev.*, **78,** 307, 1950.
TRAFIMOV A. — *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **66,** 181, 1949.
TUDGE A., THODE H. G.—, *Can. J. of Research*, **B28,** 567, 1950.

II. — *Monoxyde de soufre et S_2O.*

JONES A. V. — *J. chem. Phys.*, **18,** 9, 1263, 1950.
SCHENK P. W. — *Chemik. Ztg*, **20,** 251, 1943.
SCHENK P. W. — *Chemik. Ztg*, **21,** 273, 1943 (nombreuses références).

ÉCHANGE D'IODE ENTRE IODURE D'ALLYLE ET IODURE DE SODIUM

Mesure de l'énergie d'activation

par S. MAY, P. DAUDEL, J. SCHOTTEY, M. SARRAF et A. VOBAURE

Manuscrit reçu le 11-10-51

SOMMAIRE

On a mesuré la barrière de potentiel de l'échange d'iode qui a lieu entre un iodure minéral et l'iodure d'allyle dissous dans l'alcool et on a montré qu'il s'agissait d'un processus bimoléculaire.

La valeur obtenue (17,4 k. cal ± 1) est assez faible. On explique ce fait. Jusqu'alors, on ne possédait sur cet échange que des données qualitatives (*).

I. — *Mode opératoire* :

(Inspiré par les travaux de Seelig et Hull. *J.A.C.S.*, 64, p. 940, 1942).

L'iodure d'allyle a été préparé de la façon suivante :

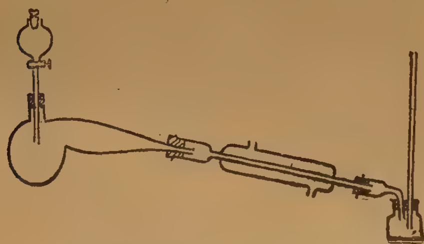


Fig. 1. — Synthèse de l'iodure d'allyle ou 3 iodopropène : $I\,CH^2 — CH = CH^2$ E : 103° c.

Dans une cornue tubulée (**) de 200 cc., on introduit :
— 100 g. de glycérine ;
— 3 g. d'iode bisublimé ;
— 9 g. de phosphore rouge.
On agite et on adapte un réfrigérant.

La cornue est chauffée à feu nu. Les premières gouttes d'iodure d'allyle qui distillent sont utilisées à préparer une solution d'iode dans l'iodure d'allyle qu'on laisse tomber goutte à goutte par l'ampoule à brome dans le mélange réactionnel (22 g. d'iode sont nécessaires et 8 g. d'iodure d'allyle suffisent à les dissoudre). L'introduction est terminée au bout de deux heures et on continue à chauffer quelques temps jusqu'à ce que le liquide aqueux qui distille ne contienne plus d'iodure d'allyle. On agite le distillat avec de l'eau pour séparer l'alcool allylique. Puis, on distille la phase organique en recueillant ce qui passe à 103° C. On effectue plusieurs distillations à l'abri de la lumière de manière à obtenir un produit pur très légèrement jaunâtre bouillant à 103°.

Ce produit doit être conservé dans l'*obscurité absolue* car à la lumière il se colore en jaune, puis en marron foncé par libération d'iode.

Le radioiodure de sodium est fourni par la pile de Châtillon (*) à partir des produits de fission. Il renferme l'isotope 131 de période 8 jours.

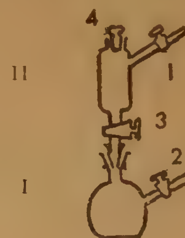


Fig. 2.

L'appareil réactionnel (fig. 2) est constitué par un double réservoir pouvant se séparer en deux parties à l'aide d'un rodage conique. La communication entre les deux réservoirs est assurée par le robinet 3.

D'autre part, chaque réservoir est muni d'une communication extérieure pouvant se fermer à l'aide des robinets 1 et 2.

(*) Mc Kay, *Nature* 139, 283 (1937). — F. Juliusberger and al, *J. Chem. Soc.* 3, 437 (1935).

(**) Wurtz, *Dict. de Chimie pure et appliquée*, 2e supplément, tome 1, p. 180 (1892).

(*) Nous remercions le personnel du Commissariat à l'Energie atomique pour son aide dans la préparation et la livraison du radioiodure de sodium pur.

On introduit dans l'ampoule I, par l'ouverture femelle du rodage conique, 5 cc. d'une solution alcoolique d'iodure d'allyle de concentration environ 20 mmol/l.

On branche ensuite l'extrémité mâle du rodage, on ouvre les robinets 1, 2 et 3 et on fait passer un courant d'azote dans tout l'appareil pendant une minute.

On ferme ensuite les robinets 2 et 3 et on branche 2 à une trompe à vide tandis que I est plongé dans un récipient contenant un mélange de glace et d'acétone (# — 15° c.). On laisse le vide s'effectuer pendant 10 secondes. Puis on ferme 2.

On introduit alors dans l'ampoule II, 5 cc. d'une solution dans l'alcool absolu de radioiodure de sodium (de concentration # 20 mmol/l, c'est-à-dire # 30 mg dans 5 cc alcool). On ouvre ensuite les robinets 1 et 4 et l'on fait passer de nouveau un courant d'azote pendant une minute. Puis, on ferme 1 et 4 et l'appareil entier est plongé pendant 10 minutes dans un bain-marie thermostatique à la température désirée.

Au bout de ce temps, on soulève l'appareil, on ouvre rapidement 3, le liquide de II tombe dans I, on referme 3 et on replace l'appareil pendant un laps de temps déterminé à la température désirée. On laisse l'échange s'effectuer pendant le temps désiré puis on le stoppe en agitant vigoureusement l'appareil dans un mélange glace et acétone de manière à abaisser rapidement la température du mélange iodure d'allyle et iodure de sodium aux environs de 0° C. On utilise ensuite pour la séparation, l'appareil suivant (fig. 3) :

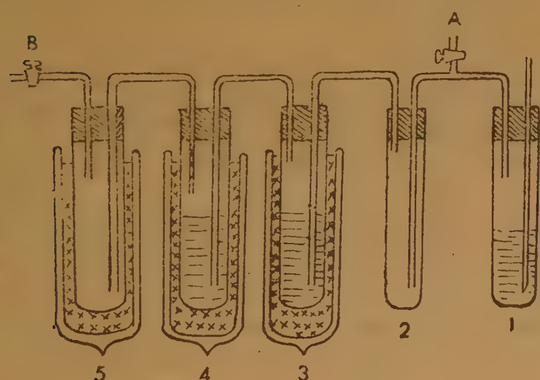


Fig. 3.

1 — Tube dans lequel se trouve le mélange à séparer.
2 — Tube de garde.
3 — Tube contenant # 5 cc. de NO^3 Ag/alcoolique saturé.
4 — Tube contenant # 5 cc. de NO^3 Ag/alcoolique saturé.
5 — Tube supplémentaire destiné à retenir l'alcool. *B* est relié à une pompe à vide.

Le mélange est placé en 1 et le vide est fait à l'aide d'une pompe à palettes, B, étant ouvert.

L'iodure d'allyle qui distille est recueilli dans 3 et 4 et transformé en iodure d'argent. A la fin de l'opération, il reste dans 1, l'iodure de sodium sec.

On ajoute ensuite à cet iodure de sodium 1 cc. d'une solution de NO^3Ag à 10 % qui précipite I* Ag.

D'autre part, un étalon de radioiodure d'argent est préparé en précipitant par 1 cc. de NO^3Ag à 10 %, 5 cc. de solution active de I* Na de concentration semblable à celle qui a servi à l'échange.

II. — *Résultats* :

La courbe suivante (fig. 4) représente pour une expérience type réalisée à 28°5, la variation du pourcentage d'échange observé en fonction du temps.

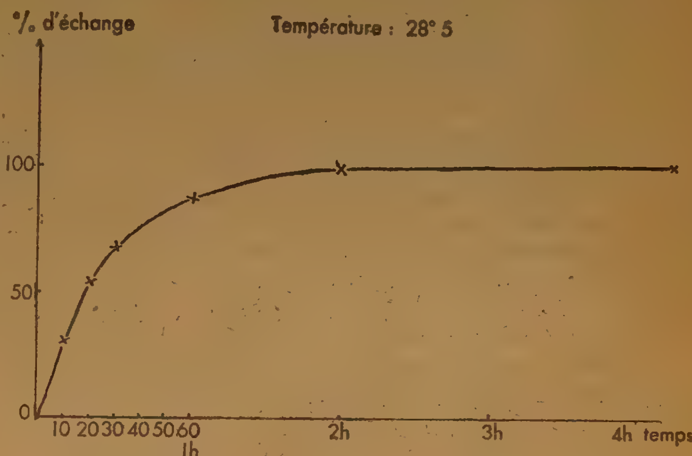
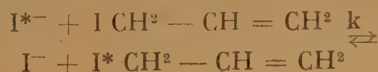


Fig. 4.

A partir de telles données, on peut aisément déterminer la constante de vitesse k. qui intervient dans la réaction d'échange :



$$I^{*-} + I\,CH^2 - CH = CH^2 \overset{k}{\rightleftarrows} I^- + I^*\,CH^2 - CH = CH^2$$

La constante de vitesse k est, en effet, donnée par la formule suivante, si l'on admet que le processus est *bimoléculaire* :

$$k = \frac{-\,2{,}303}{t\,(a + b)} \log \left[1 - \frac{ax}{ax + by} \left(1 + \frac{b}{a} \right) \right]$$

a = [RI].
b = [INa].
x = act. spécifique de RI.
y = act. spécifique de INa.

En fait, il y a lieu d'introduire une correction dans de tels calculs car pendant la séparation qui s'effectue à la température d'environ 4° centigrade et qui dure un certain temps (de l'ordre de 1 heure), l'échange n'est pas négligeable.

On a évalué celui-ci de deux façons différentes. Tout d'abord, par une mesure expérimentale directe, ensuite par voie théorique. Evaluant d'abord les différentes constantes de vitesses à diverses températures, en négligeant cette correction, on a extrapolé la courbe représentant leur variation avec la température et trouvé ainsi :

$$10^4 . k \# 13 \text{ pour } T = 4^\circ \text{ centigrade.}$$

En admettant que l'échange qui s'effectue au cours de la séparation continue est la moitié de celui qui aurait lieu si les produits restaient en contact durant tout le temps de la séparation, on peut ainsi évaluer le pourcentage d'échange qui s'effectue pendant la séparation. On trouve des nombres en accord avec l'expérience.

Il est d'ailleurs facile de démontrer que l'échange ayant lieu pendant une séparation continue représente la moitié de l'échange qui aurait lieu si les produits restaient en contact durant le même temps, dans la mesure où l'on admet que la fraction échangée est proportionnelle à la moyenne dans le temps de la masse d'iodure d'allyle présente dans le mélange; ce qui est une hypothèse très convenable pour de faibles pourcentages d'échange comme ceux observés à 4° pendant de telles séparations.

Soit, en effet, $\overline{m}$ cette moyenne et M la masse totale. A un instant t, la masse m(t) d'iodure d'allyle peut raisonablement être représentée par :

$$m(t) = M(1 - \alpha t)$$

si le débit $M\alpha$ de la séparation est constant. Si θ est le temps de la séparation, on a :

$$\alpha\theta = 1$$

et

$$\overline{m} = \int M . \frac{(1 - \alpha t)\, dt}{\theta}$$

Soit :

$$\overline{m} = M \left[\frac{t - \alpha t^2/2}{\theta} \right]_0^\theta = 1/2\ M$$

Le tableau suivant donne les valeurs des constantes k. obtenues à différentes températures pour des concentrations en iodures minéral et organique de l'ordre de 20 millimol-gr/litre.

On peut aisément utiliser ces nombres pour évaluer la hauteur U de la barrière de potentiel qui figure dans la formule classique :

$$k = A\sqrt{T} . e^{-\frac{U}{RT}}$$

que l'on peut écrire sous la forme :

$$\log k/\sqrt{T} = \log A - \frac{U}{RT}$$

La figure 5 qui représente la variation de $\log k/\sqrt{T}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ montre que cette relation est bien vérifiée et donne pour U la valeur :

$$U = 17.400 \pm 1.300 \text{ cal/mol.}$$

En vue de vérifier la bimolécularité du processus d'échange, le tableau page 67 montre que k. reste

Taux d'échange d'iode entre Allyle/INa

Temp.	Temps en mn	Mg. IAg I. Allyle	Mg. IAg INa	millimol/l a	millimol/l b	Activité en coups par minute RI	Activité en coups par minute INa	k.10⁴ avant correction de l'échange à froid en l/mol-s	k. 10⁴ corrigé	% d'échange	k. 10⁴ utilisé	$\log. \frac{10^4 k}{\sqrt{T}}$	Moyenne	$\frac{1}{T}$
28°5 C	10	11,5	11,5	15,53	18,21	2986	16774	196,3	118	30,22	**118**	0,831		0,00332
	20	7,5	7,5	15,53	18,21	2463	6665	218	148	53,95	**148**	0,930		0,00332
	30	7,5	7,5	15,53	18,21	11117	21564	221	119	68,03	**119**	0,835	**0,874** ± 0,05	0,00332
	60	8	8	15,53	17,36	3453	4396	220,8	139	87,48	**139**	0,902		0,00332
	120	11,5	11,5	—	—	10571	9867	—	—	100				—
41° C	10	10,9	10,9	18,46	17,36	2523	4678	529	448	70	**448**	1,403		0,00319
	5	6,7	6,7	18,46	17,36	816	2757	544	470	45,6	**470**	1,424		0,00319
	3	10	10	18,46	17,36	1921	11605	499,6	370	28,4	**370**	1,320	**1,377** ± 0,47	0,00319
	12	10	10	18,46	17,36	1308	2031	470,9	408	78	**408**	1,364		0,00319
14° C	16	10	10	18,46	17,36	654	11241	32,7	—	10,99	—	—		0,00349
	60	10	10	18,46	17,063	2371	10105	35,6	26,2	38	**26,2**	0,190		0,00349
	180	10	10	18,46	17,063	5900	6909	35	—	81,8	—	—	**0,252** ± 0,06	0,00349
	150	10	10	19,57	17,063	3193	5332	36,5	34,8	77	**34,8**	0,314		0,00349
21°5 C	25	10	10	19,57	17,063	1541	6865	76,2	64,8	36,6	**64,8**	0,578		0,00340
	60	10	10	19,57	17,063	2871	6089	76,5	63,7	64,08	**63,7**	0,571	**0,575** ± 0,004	0,00340
30° C	30	10	10	19,57	3,514	3040	14956	234	216	62		1,094	**1,094**	0,00330

assez peu variable pour un domaine de concentration qui s'étend de 2 à 80 m. molg/l.

Temp. 30°	Concentrations		Temps du contact	k. 10^4. l/mol sec.
	iodure d'allyle	Iodure minéral		
	81,2	15,06	10 m.	147
	81,2	15,06	10 m.	142
	72	80,08	5 m.	123
	72	80,08	5 m.	221
	72	80,08	5 m.	105
	3,31	3,488	60 m.	290
	3,31	3,488	20 m.	96
	3,31	17,44	15 m.	98,5
	3,83	17,44	15 m.	170
	3,88	2,46	60 m.	168
	3,88	2,46	60 m.	174

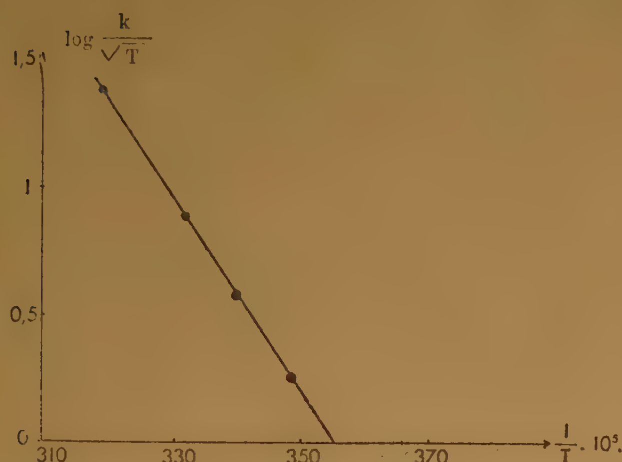


Fig. 5.

Le fait que k. ne soit pas exactement constant peut être attribué en partie à des erreurs expérimentales. Quand, en effet, dans nos conditions expérimentales on s'écarte de la concentration 20 m. mol.g/l qui nous a servi dans l'établissement de la barrière de potentiel, des difficultés apparaissent.

Si les concentrations sont plus fortes, le temps de la séparation est allongé et la correction à effectuer augmente de valeur. Si les concentrations sont plus faibles, les masses de substances mises en jeu deviennent trop faibles.

En tout cas, on n'observe pas de variation systématique de k. comme on devrait s'y attendre :

a) si le processus était monomoléculaire ;

b) si l'iodure minéral en solution alcoolique était peu dissocié (1). Ces deux phénomènes entraîneraient en effet une diminution apparente de k. lorsque la concentration de l'iodure minéral croît.

III. — *Discussion.*

L'échange entre I^- et $ICH^2 - CH = CH^2$ en milieu alcoolique semble donc avoir lieu selon un processus *bimoléculaire* correspondant à une énergie d'activation de l'ordre de 17 k cal/mol. Généralement, les barrières de potentiel intervenant dans le cas d'un échange entre un iodure minéral et un iodure organique saturé en solution alcoolique sont généralement de l'ordre de 21 k. cal/mol. SEELIG et HULL (2) trouvent ainsi :

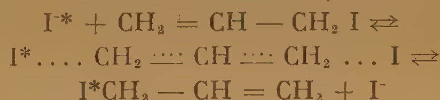
$$20{,}77 \pm 0{,}15$$

dans le cas de l'iodure de propyle (3).

Il n'est d'ailleurs pas surprenant que la barrière de potentiel intervenant dans le cas de l'iodure d'allyle soit plus faible que dans le cas d'un iodure saturé. Les raisons que l'on peut donner à l'appui de cette remarque sont, en effet, les suivantes :

a) la liaison CI est plus facilement dissociable dans l'iodure d'allyle que dans l'iodure de propyle. Dans $I\,CH_2 - CH_2 - CH_3$, l'énergie de dissociation de la liaison CI est, en effet, de 50 k cal/mol. alors qu'elle n'est que de l'ordre de 35 kcal/mol dans le cas de l'iodure d'allyle (4). Cette faible énergie de dissociation peut être considérée comme due à la fois à l'hyperconjugaison qui labilise la liaison CI dans l'iodure d'allyle et à la stabilité particulière du radical allyle qui se forme au cours de la dissociation.

b) En plus du processus d'échange similaire à l'inversion de WALDEN sur le carbone porteur d'iode, on peut imaginer le processus supplémentaire suivant (5) :



$$I^{-*} + CH_2 = CH - CH_2\,I \rightleftarrows$$
$$I^* \ldots CH_2 \cdots CH \cdots CH_2 \ldots I \rightleftarrows$$
$$I^*CH_2 - CH = CH_2 + I^-$$

qui est également bimoléculaire.

(1) Effet observé dans certains cas par EVANS et SUGDEN, *J. Chem. Soc.* 270, 1949.

(2) *J. A. C. S.* **64**, 1942, p. 940.

(3) Cependant MAC KAY, dans ce même cas, ne trouve que 19 k. cal. mol. (*J. A. C. S.* **65**, p. 702 (1943).

(4) SZWARC, *Chem. Rev.* 47, 1, 1950, p. 124.

(5) Voir *Radioactivity applied to Chemistry*, Wiley Editor, p. 30.

MÉCANIQUE QUANTIQUE DES MOLÉCULES D'ÉTHYLÈNE, BUTADIÈNE, BENZÈNE, PYRIDINE, PYRAZINE, PYRROLE ET FURANNE PAR LA MÉTHODE DES ORBITALES DE VALENCE, TENANT COMPTE DES STRUCTURES IONIQUES

par MASSIMO SIMONETTA (*)
Gates and Crellin Laboratories of Chemistry,
California Institute of Technology, Pasadena, California

Manuscrit reçu le 22-11-51

RÉSUMÉ

La méthode des orbitales de valence avec inclusion des structures polaires est ici appliquée à l'éthylène, au butadiène, au benzène, à la pyridine, à la pyrazine, au pyrrole, et au furanne. Des valeurs empiriques sont adoptées pour les paramètres nécessaires. Les résultats obtenus par la présente méthode pour l'énergie de résonance, les spectres électroniques, les ordres des liaisons, les moments dipolaires et le comportement chimique sont comparés aux résultats expérimentaux.

Dans une étude précédente ([1]), on a illustré une méthode pour le traitement quantomécanique des molécules complexes, basée sur la théorie des orbitales de valence et considérant également les structures ioniques. Cette méthode comprend les règles servant à écrire un ensemble complet de structures indépendantes, à trouver les coefficients des intégrales dans les éléments matriciels, ainsi que la définition de nouvelles intégrales coulombiennes et d'échange.

Les deux premiers points ont été déjà examinés précédemment ([1]). Avant de considérer le troisième, il serait peut-être intéressant de s'arrêter un instant sur certains des points les plus saillants de la méthode des orbitales de valence, qui peut être considérée soit comme une application de la théorie de la perturbation, soit comme une méthode variationnelle pour calculer l'énergie d'un système de noyaux et d'électrons.

Le point fondamental est d'écrire l'équation séculaire : $| H_{ij} - \Delta_{ij} W | = 0$.

On a souvent mis en évidence que pour obtenir un problème suffisamment dénué de complications, il est nécessaire d'introduire plusieurs simplifications. SLATER ([2]) a d'ailleurs trouvé que la solution de l'équation séculaire conduit à des expressions très compliquées, même dans le cas de problèmes tout à fait simples.

Afin de les simplifier, SLATER a démontré que la valeur de l'énergie est représentée par une fraction ayant numérateur et dénominateur de nombreux termes de petite valeur par rapport à d'autres termes compris dans la même expression, de sorte qu'on peut les omettre sans changer sensiblement la valeur de la fraction.

Par l'application de la méthode des orbitales de valence à des systèmes plus compliqués, PAULING ([3]) formula les règles à appliquer pour obtenir cette simplification : selon l'une de ces règles, il est possible de négliger toutes les intégrales d'échange dans le calcul de l'intégrale d'orthogonalité ainsi que toutes les intégrales d'échange dans le calcul de l'intégrale d'énergie, à l'exception des intégrales d'échange simple entre les atomes adjacents de la molécule.

Il s'ensuit que l'intégrale de COULOMB garde toujours dans les éléments matriciels le même coefficient que — W, de sorte que, dans l'équation séculaire, l'inconnue devient, pratiquement, la différence Q-W. C'est-à-dire que S^2 (où S est l'intégrale de chevauchement entre les orbitales employées dans les liaisons π) représente une petite quantité par rapport à l'unité, ce qui donne également pour S^2W une valeur négligeable par rapport à α.

Or, les valeurs de S ont été calculées par R.-S. MULLIKEN et collaborateurs ([4], [5]), pour différents genres d'orbitales, différents atomes, et différentes distances interatomiques.

Pour la liaison double $C = C$ des molécules de l'éthylène ($R = 1{,}34$ A°), ces tables donnent la valeur $S = 0.27$, c'est-à-dire que $S^2 = 0.073$.

R.-S. MULLIKEN ([5]) a aussi démontré qu'en employant, au lieu des fonctions orbitales de SLATER, les orbitales calculées par la méthode de champ self-consistant on peut obtenir des valeurs de S quelque peu différentes ; dans le cas précédent, par exemple, on a $S = 0{,}36$ et $S^2 = 0.13$.

(*) ARTHUR A. Noyes Boursier. Adresse actuelle : Istituto di Chimica Generale — Politecnico di Milano.

Pour le benzène, la valeur de S est plus petite, parce que la liaison C-C est plus longue et il peut se faire que les simplifications proposées par PAULING soient, en pareil cas, tout à fait justifiées.

Dans le calcul, l'énergie de résonance est représentée par la différence entre la plus petite des racines de l'équation séculaire et l'énergie de la structure la plus stable. Ces énergies sont représentées l'une et l'autre sous la forme $W = Q + K\alpha$, où Q représente l'intégrale de COULOMB, α l'intégrale d'échange simple pour la molécule en question et K un nombre pur, de valeur différente pour chacun des deux cas ; il s'ensuit que l'énergie de résonance vient à être représentée par $K'\alpha$, où K' est la différence entre les deux valeurs de K. Cette valeur serait, cependant, corrigée par la différence en énergie des électrons σ (6).

Pour évaluer α, la valeur de $K'\alpha$ est considérée comme égale à ce qu'on appelle l'énergie de résonance expérimentale ou empirique (7). Cette dernière correspond à la différence entre l'énergie de la molécule calculée suivant des données thermochimiques et la somme de l'énergie des liaisons dans la structure la plus stable. Ces valeurs sont réunies dans des tableaux (8) basés sur des données thermochimiques ou spectroscopiques.

On a trouvé que la valeur de α ainsi calculée, demeure à peu près constante pour un grand nombre d'hydrocarbures et de radicaux libres, et correspond à 36 kcal/mol environ. Pareil résultat est surprenant, l'expression analytique de α se modifiant profondément au fur et à mesure qu'on passe de l'éthylène au benzène, au butadiène, à la naphtaline, etc. : l'Hamiltonien change d'un cas à l'autre et l'intégrale devient respectivement une intégrale pour deux électrons, quatre électrons, etc. Malheureusement, le calcul analytique de ces intégrales est très compliqué.

On peut aussi envisager le problème sous un autre angle.

Il s'agit de modifier le postulat de PAULING, c'est-à-dire qu'on ne peut pas négliger, dans l'expression de Δ, les intégrales correspondant aux intégrales d'échange simple dans l'expression de l'énergie : l'équation séculaire est, de ce fait, représentée en fonction de Q-W et de $\alpha - S^2W$. L'expression $\alpha^* = \alpha - S^2W$ peut être alors considérée en tant qu'expression réellement employée et figurant dans la solution de l'équation séculaire et, par conséquent, calculée par comparaison avec les données thermochimiques. Cette expression pourrait logiquement avoir une valeur constante pour des molécules du même genre, telles que les hydrocarbures aromatiques et les systèmes conjugués.

On dispose aujourd'hui de tableaux donnant les valeurs des intégrales de chevauchement, mais, comme l'expression W contient Q, il serait nécessaire de calculer Q et α afin de vérifier la validité du point que l'on vient d'exposer.

Ceci à condition d'admettre l'égalité de toutes les intégrales d'échange, ce qui est en effet posé et d'ailleurs probablement vrai pour les types particuliers de molécules pour lesquelles la méthode des orbitales de valence s'est avérée effectivement utile.

Ces considérations permettent aussi de se rendre compte de la raison pour laquelle la solution de l'équation séculaire ne donne une réponse satisfaisante que pour la valeur de la racine la plus petite, celle qui rentre dans le calcul de l'énergie de résonance, tandis qu'elle donne des valeurs de moins en moins vraisemblables à mesure que les niveaux d'énergie se rapprochent de valeurs plus élevées. Pour cette raison, il devient très difficile d'obtenir une bonne concordance entre les maxima des bandes d'absorption électroniques obtenues expérimentalement et ce que l'on calcule par la méthode en question. De toute façon, l'inclusion des structures ioniques écarte le grave inconvénient de ne pouvoir calculer que des transitions prohibitées (12). Au cours du traitement avec inclusion des formes ioniques, on rencontre de nouvelles intégrales, parmi lesquelles on a l'intégrale γ sous la forme générale (a b c d .../H/ a a c d ...).

L'intégrale correspondante en Δ est S. S est supérieur à S^2 et il arrive souvent qu'on ne peut le négliger par rapport à l'unité : de plus, S W n'est pas une petite quantité par rapport à γ, il faut par conséquent, en pareil cas, introduire dans l'équation séculaire : $\gamma^* = \gamma - SW$.

Pour la molécule de l'hydrogène, on peut faire des calculs numériques ; en employant alors la distance interatomique expérimentale R = 0.74 Å, on a :

$$S = 0.75 \quad S^2 = 0.56 \quad Q = -27.09\text{eV}.$$

$$Q' = 23.79\text{eV}. \ \alpha \equiv \delta = -19.74\text{eV}. \ \gamma = -22.72\text{eV}.$$

En résolvant l'équation séculaire pour les structures H–H, H^+H^-, H^-H^+, on obtient — 2.87 eV. pour l'énergie de dissociation de H_2 et 0,7 kcal/mol pour l'énergie de résonance avec les structures ioniques. Le résultat numérique n'est pas satisfaisant : la valeur de l'énergie de dissociation est encore plus éloignée que celle que l'on obtient par le calcul de HEITLER et LONDON, tandis que l'énergie de résonance s'accorde très mal avec les données calculées par WEINBAUM (9). Il suffit, néanmoins, d'appliquer la méthode des variations à r_{AB} pour avoir un résultat beaucoup plus satisfaisant : énergie de dissociation = 3,29 eV., énergie de résonance = 2.3 kcal/mol.,

$r_{AB} = 0,89$ Å, ce qui est en très bon accord avec les résultats obtenus par WEINBAUM.

Pour la molécule d'hydrogène, on a (pour $r_{AB} = 0.74$ Å) :

$$\alpha^* = \delta^* = -2.79 \text{ eV}. \qquad \gamma^* = -0.20 \text{ eV}.$$
$$Q' - Q = +3,29 \text{ eV}.$$

Une autre question intéressante est l'évaluation de l'énergie de résonance sur la base de données expérimentales.

L'énergie de la liaison double C = C indiquée par les tables, comprend l'énergie de résonance entre les structures C = C, $C^+ - \bar{C}$, $\bar{C} - C^+$, et ne peut être employée directement que si l'on considère uniquement les structures covalentes.

En pareil cas, l'énergie de résonance de l'éthylène, du propylène, etc., est exactement = 0. Ce qui ne se vérifie plus, si l'on fait entrer en jeu les structures ioniques ; il faut alors ajouter à la valeur susdite de l'énergie de résonance, l'énergie de résonance de l'éthylène multipliée par le nombre de liaisons doubles présentes dans la molécule.

La situation est clairement illustrée par le diagramme de la figure 1. Ce diagramme montre que

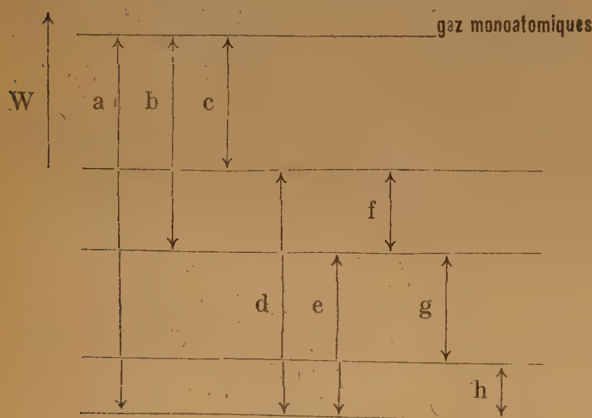


Fig. 1.
(ces valeurs ne sont pas à l'échelle)

a = chaleur de formation
b = liaisons de Pauling
c = liaisons covalentes
d = énergie de résonance trouvée par la présente méthode
e = énergie de résonance trouvée par les méthodes précédentes
f = liaisons doubles multipliées pour la valeur de l'énergie de résonance de l'éthylène
g = résonance entre formes covalentes
h = résonance entre les différentes structures ioniques et entre certaines structures ioniques et covalentes

dans les évaluations précédentes de l'énergie de résonance, une partie de l'énergie de résonance entre formes ioniques et covalentes, venait s'ajouter à celle qui était uniquement due aux structures covalentes, et la valeur calculée pour α devient, de ce fait, trop élevée.

L'inclusion des structures ioniques dans la méthode des orbitales de valence comporte l'emploi d'une valeur plus petite pour ce paramètre. Parmi les nouvelles intégrales entrant maintenant en jeu, se trouve δ qui a la forme (a a c d e . ./H/ b b c d e...). CRAIG [10] a cherché à l'évaluer pour le cas de deux électrons en examinant le spectre de l'éthylène et a trouvé $\delta = -0.6$ eV. : selon le point de vue énoncé plus haut, la valeur rapportée par CRAIG doit être attribuée à $\delta^* = \delta - S^2W$.

De plus, CRAIG donne toujours à α^* la valeur -1.92 eV. donnée par le problème sans structures ioniques. Or, cette dernière valeur est trop élevée, ce qui est également démontré par les considérations précédentes se rapportant à l'énergie de résonance ; la méthode employée précédemment pour calculer l'énergie de résonance, compte tenu uniquement des structures covalentes, ne donne qu'une portion de l'énergie de résonance totale et précisément, la « partie covalente », tandis que la valeur « expérimentale » employée comprend une partie de l'énergie ionique-covalente, ainsi que toute l'énergie « ionique ».

Quant à δ, la valeur calculée pour la molécule d'hydrogène correspond exactement à la valeur de α. Ce fait doit se vérifier aussi pour l'éthylène. En effet, l'expression des deux intégrales est, dans le cas de l'éthylène :

$$\alpha = \iint a\,(1)\; b\,(2)\; H\; b\,(1)\; a\,(2)\; d\tau_1\, d\tau_2$$

ou :

$$H\, b\,(1)\, a\,(2) = \left(2\, W_c - \frac{e^2}{r_{A1}} - \frac{e^2}{r_{B2}} + \frac{e^2}{r_{1,2}}\right) b\,(1)\, a\,(2)$$

r_{A1}, r_{B2}, $r_{1,2}$, représentent, comme de coutume, les distances entre noyaux et électrons ; W_c est une constante qu'on pourrait définir comme le potentiel d'ionisation de l'atome de carbone dans son état de valence [22] ;

$$\delta = \iint a\,(1)\; a\,(2)\; H\; b\,(1)\; b\,(2)\; d\tau_1\, d\tau_2$$

où H est le même qu'auparavant.

$$\delta \equiv \alpha = 2S^2W_c + 2SK + K'$$

où l'on a :

$$K = \int a\,(1) \left(\frac{-e^2}{r_{A1}}\right) b\,(1)\, d\tau_1$$

et

$$K' = e^2 \iint \frac{a\,(1)\; a\,(2)\; b\,(1)\; b\,(2)}{r_{1,2}}\, d\tau_1\, d\tau_2$$

Pour le butadiène, on a également :

$$\alpha \equiv \delta = 4W_c S^2 + 2\,SK + S^2 \left\{ \int c(3) \left(\frac{-e^2}{r_{A3}}\right) c(3)\, d\tau_3 + \int d(4) \left(\frac{-e^2}{r_{A4}}\right) d(4)\, d\tau_4 \right.$$

$$+ \int c(3) \left(\frac{-e^2}{r_{B3}}\right) c(3)\, d\tau_3 + \int d(4) \left(\frac{-e^2}{r_{B4}}\right) d(4)\, d\tau_4 + \int c(3) \left(\frac{-e^2}{r_{D3}}\right) c(3)\, d\tau_3$$

$$\left. + \int d(4) \left(\frac{-e^2}{r_{C4}}\right) d(4)\, d\tau_4 \right\} + K' + S \left\{ \int a(1) \left(\frac{-e^2}{r_{C1}}\right) b(1)\, d\tau_1 + \int a(2) \left(\frac{-e^2}{r_{C2}}\right) b(2)\, d\tau_2 \right.$$

$$\left. + \int a(1) \left(\frac{-e^2}{r_{D1}}\right) b(1)\, d\tau_1 + \int a(2) \left(\frac{-e^2}{r_{D2}}\right) b(2)\, d\tau_2 \right\} + Se^2 \left\{ \iint \frac{a(1)\, b(1)\, c(3)\, c(3)}{r_{13}}\, d\tau_1\, d\tau_3 \right.$$

$$\left. + \iint \frac{a(2)\, b(2)\, c(3)\, c(3)}{r_{23}}\, d\tau_2 d\tau_3 + \iint \frac{a(1)\, b(1)\, d(4)\, d(4)}{r_{14}}\, d\tau_1\, d\tau_4 + \iint \frac{a(2)\, b(2)\, d(4)\, d(4)}{r_{24}}\, d\tau_2\, d\tau_4 \right\}$$

$$+ S^2 e^2 \iint \frac{c(3)\, c(3)\, d(4)\, d(4)}{r_{34}}\, d\tau_3\, d\tau_4$$

On doit remarquer que l'on a introduit ici les approximations suivantes.

a) Les électrons π sont supposés se déplacer dans le champ de la structure plane $H^2C - CH^2$ comprenant uniquement des liaisons simples du type sp^2 formant un cœur de charge + 2, composé d'une charge + 1 sur chaque atome de carbone, mais sans charges sur les atomes d'hydrogène.

b) Le champ résultant de chaque charge + 1 est supposé avoir une symétrie sphérique.

c) La valeur des intégrales est calculée dans le cas d'une distance moyenne intermoléculaire r_{AB}, supposée être la même pour l'évaluation de α et δ et pour différentes molécules.

On peut donc affirmer que dans notre approximation $\alpha \equiv \delta$, pourvu que les orbitales en question soient les mêmes sur les deux atomes et que les atomes soient égaux. Ces orbitales sont, pratiquement, des fonctions de Slater $2p_z$ ([11]). Quant à l'intégrale γ^*, elle a été évaluée par Craig, qui lui a assigné la valeur — 0.54 eV.

Ses calculs sont fondés sur l'évaluation de l'énergie de résonance de l'éthylène, effectuée par Sklar ([12]). Or, le calcul de Sklar est inexact : l'énergie de résonance y est évaluée, pour une liaison double isolée, comme la différence entre la chaleur d'hydrogénation du cyclohexane et la valeur d'hydrogénation d'une liaison double pure, B. Or, B et α sont obtenus par résolution du système :

$$1.1\alpha + 3B = 49.802$$
$$(1.1\alpha - 0.232)\alpha + B = -5.570$$

où 49.802 et — 5.570 sont les chaleurs d'hydrogénation respectives du benzène à cyclohexane et à cyclohexadiène, 1.1α et $(1.1 - 0.232)\alpha$ correspondent à l'énergie de résonance du benzène et à la différence entre cette dernière et la grandeur correspondante pour le cyclohexadiène. Ces deux dernières expressions ont été d'ailleurs obtenues par la méthode des orbitales de valence comprenant uniquement les structures covalentes et, par conséquent, comme on peut également constater en examinant le diagramme de la figure 1, on ne tient pas exactement compte de la partie « ionique covalente » de l'énergie de résonance qui est responsable, pour une part de la différence entre B et la valeur actuelle de la chaleur d'hydrogénation d'une liaison double.

Il est probable, toutefois, que la valeur calculée par Sklar pour l'énergie de résonance d'une double liaison, 0.19 eV., n'est pas très éloignée de la vérité.

En introduisant aussi les structures ioniques meta et para, on rencontre des intégrales nouvelles qu'on indiquera par les symboles α^1 et γ^1. γ^1 est l'intégrale qui intervient lorsqu'il s'agit des interactions entre des structures ioniques de types différents, soit meta et para, ou bien ortho et meta, par exemple.

(b b c d e f /H/ b c c d e f); α^1 est l'intégrale d'échange pour les structures ioniques. On peut avoir plusieurs types de ces intégrales :

(a a c d e f /H/ a a d c e f)
(a b c d e f /H/ a b b c e f)
(a a b d e f /H/ a c d e f f) = (a a b d e f /H/ f a c d e f).

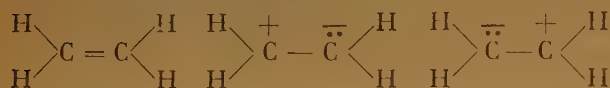
Il s'ensuit de la structure des intégrales et de leur signification physique que $\gamma^1 < \gamma$ et que $\alpha^1 < \alpha$ pour tous les types de α^1. Il est évident que les paramètres nécessaires sont nombreux et qu'il n'existera, actuel-

lement du moins, aucune base sûre pour leur évaluation théorique, tant que leur calcul analytique n'aura pas été achevé.

Il semble donc que le moyen le meilleur soit de fixer empiriquement des valeurs raisonnables pour l'ensemble des paramètres nécessaires et d'effectuer les calculs permettant la comparaison finale entre les résultats obtenus et les données expérimentales. Ce procédé a été suivi pour les molécules d'éthylène, de butadiène, de benzène, de pyridine, de pyrazine, de furanne, de pyrrole.

Ethylène.

Pour les trois structures :



on pose les valeurs suivantes pour les paramètres intervenant dans le calcul :

$$\delta^* = \alpha^* = -30 \text{ kcal/mol} \qquad \gamma^* = -10 \text{ kcal/mol}$$
$$Q' - Q = +105 \text{ kcal/mol}$$

L'équation séculaire, dont les éléments matriciels ont été calculés suivant les règles énoncées dans une étude précédente (1), est :

$$\begin{vmatrix} Q - W + \alpha^* & \sqrt{2}\,\gamma^* & \sqrt{2}\,\gamma^* \\ \sqrt{2}\,\gamma^* & Q' - W & \delta^* \\ \sqrt{2}\,\gamma^* & \delta^* & Q' - W \end{vmatrix} = 0$$

Cette équation se scinde aisément en une équation linéaire et une équation quadratique.

Les racines sont $W' = +135.0$ kcal/mol pour l'équation linéaire et $W_0 = -33.6$ kcal/mol et $W_1 = +78.5$ kcal/mol pour l'autre équation.

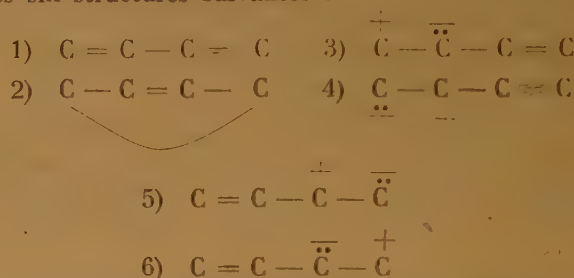
Il en résulte que l'énergie de résonance est 3.6 kcal/mol et que la différence d'énergie concernant la première des transitions électroniques permise est de 168.6 kcal/mol, tandis que la valeur expérimentale donnée par R.-S. MULLIKEN (13) est égale à 1.630 A et correspond à 175.45 kcal/mol. La fonction d'onde normalisée, s'exprime par :

$$\Psi = 0.9812\,\Psi_1 + 0.1252\,(\Psi_2 + \Psi_3)$$

Butadiène.

Pour le butadiène, le nombre total des structures covalentes et unipolaires est 14.

On commence, néanmoins, par ne considérer que les six structures suivantes :



On pose pour les paramètres les mêmes valeurs que pour l'éthylène. Dans ce cas, cependant, de nouvelles intégrales du type α' entrent en jeu. Pour toutes les intégrales de ce type, on pose $\alpha'^* = -4.3$ kcal/mol. La symétrie du problème permet de scinder aisément l'équation séculaire en deux équations, l'une du 4e et l'autre du 2e degré.

La première équation s'écrit comme suit :

$$\begin{vmatrix} Q - W + 1.5\,\alpha^* & \frac{Q-W}{2} + 1.5\,\alpha^* & 2\sqrt{2}\,\gamma^* & 2\sqrt{2}\,\gamma^* \\ \frac{Q-W}{2} + 1.5\,\alpha^* & Q - W & \sqrt{2}\,\gamma^* & \sqrt{2}\,\gamma^* \\ 2\sqrt{2}\,\gamma^* & \sqrt{2}\,\gamma^* & 2(Q'-W) + 4\alpha'^* & 2\alpha^* + 4\alpha'^* \\ 2\sqrt{2}\,\gamma^* & \sqrt{2}\,\gamma^* & 2\alpha^* + 4\alpha'^* & 2(Q'-W) + 6\alpha'^* \end{vmatrix} = 0$$

et sa racine inférieure est $W_0 = -58.4$ kcal/mol.

L'équation du 2e degré, s'écrit :

$$\begin{vmatrix} Q' - W - 2\alpha'^* & \alpha^* - 2\alpha'^* \\ \alpha^* - 2\alpha'^* & Q' - W - \alpha'^* \end{vmatrix} = 0$$

et ses racines sont $W' = +89.5$ kcal/mol et $W'' = +132.5$ kcal/mol. On obtient de cette façon, pour les deux premières transitions électroniques : $W' - W_0 = 147.9$ kcal/mol et $W'' - W_0 = 190.9$ kcal/mol, tandis que l'expérience (13) donne, respectivement, 136.71 kcal/mol et 164.61 kcal/mol. La concordance est mauvaise, mais nous avons déjà dit que les valeurs de l'énergie des états excités des molécules obtenues par la présente méthode sont toujours moins vraisemblables à mesure que l'énergie de l'état

considéré augmente. De plus, il se peut que l'apport de structures moins stables que celles qui ont été considérées ici, influence sensiblement les états excités.

Le calcul de l'énergie de résonance peut aisément s'appliquer à la totalité des 14 structures, car le degré de l'équation séculaire peut facilement être réduit, si l'on se contente d'une solution approximative et si on se borne à la considération de la racine inférieure.

Nous avons maintenant, en plus des structures mentionnées plus haut, deux autres structures du type $\overset{+}{C}-C-\overset{\overline{\cdot\cdot}}{C}-C$, 4 du type $\overset{\overline{\cdot\cdot}}{C}-C-\overset{+}{C}-C$, et deux du type $\overset{\overline{\cdot\cdot}}{C}-C=C-\overset{+}{C}$. Comme il a été relevé au cours du calcul qui ne considère que les structures covalentes, la structure excitée a un coefficient 0.36 fois le coefficient de la structure non excitée : ce rapport peut être considéré comme toujours valable et, de plus, on peut admettre qu'il existe également pour les structures ortho-polaires non excitées et mono-excitées. L'équation séculaire pourra alors être réduite au 4e degré.

Il faudra également introduire quelques nouveaux paramètres : γ' qui a été considéré comme très petit et donc égal à zéro et $Q'' - Q$ et $Q''' - Q$, où Q'' et Q''' sont les intégrales de COULOMB pour les structures ioniques meta et para.

L'expression $Q^i - Q$ ($i = '$, $''$, $'''$) a été considérée formée de deux parties, une étant la même pour toutes les structures ioniques et l'autre étant égale à $\frac{e^2}{Dr}$ où r est la séparation des charges et D est la constante diélectrique effective du milieu, pour les hautes fréquences ; l'ordre de grandeur de D a été grossièrement estimé être égal à 2 ; on peut donc calculer $Q'' - Q$ et $Q''' - Q$ de $Q' - Q$, à condition de connaître les distances interatomiques. On a employé dans ce calcul les données fournies par la recherche effectuée à l'aide de la diffraction des rayons d'électrons, en considérant la structure σ — trans, qui s'est avérée largement prédominante ([14], [21]).

Introduisant les valeurs numériques, on trouve :

$$\begin{vmatrix} -1.49W-77.4 & -74.76 & -24.5 & 0 \\ -74.76 & 224.7-4.26W & 0 & -28.8 \\ -24.5 & 0 & 648.6-4W & 0 \\ 0 & -28.8 & 0 & 370-2W \end{vmatrix} = 0$$

La racine inférieure est $W_0 = -60.1$ kcal/mol. L'énergie de résonance ainsi calculée est 15.1 kcal/mol : 7.2 kcal/mol dérivent des deux liaisons éthyléniques, il reste ainsi 7.9 kcal/mol.

La valeur expérimentale peut être évaluée aux environs de 4-5 kcal/mol.

Il en résulte toujours une valeur théorique élevée, mais elle est légèrement meilleure que la valeur 0.232α, qu'on obtient en employant uniquement les structures covalentes. La fonction d'onde normalisée s'exprime par :

$$\Psi = 0.8993\,\Psi_1 + 0.3237\,\Psi_2 + 0.1402\,(\Psi_3 + \Psi_4 + \Psi_5 + \Psi_6) + 0.0504\,(\Psi_7 + \Psi_8) + 0.0248\,(\Psi_9 + \Psi_{10} + \Psi_{11} + \Psi_{12}) + 0.0083\,(\Psi_{13} + \Psi_{14}).$$

Benzène.

Aucun nouveau paramètre est nécessaire pour le benzène : on emploie les mêmes paramètres que pour le butadiène, et avec des valeurs identiques ; cependant $Q'' - Q$ et $Q''' - Q$ doivent être calculées sur la base des distances interatomiques appropriées ([14]).

Nous avons 59 structures pour le benzol, soit : les 5 structures covalentes, 12 structures orthoioniques non-excitées.



etc.

12 structures orthoioniques mono-excitées :



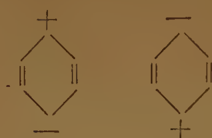
etc.

24 structures meta-ioniques (toutes mono-excitées) :



etc.

6 structures par-ioniques (non-excitées) :



etc.

Les structures du même type peuvent être réunies en un seul groupe ; il est en outre admissible de poser que, dans la fonction d'onde, le rapport entre les coefficients des structures covalentes monoexcitées et non excitées et des structures orthopolaires monoexcitées et non excitées atteint encore le chiffre de 0.43 environ, tout comme si l'on se bornait à considérer les structures covalentes, de sorte qu'on obtient, en fin de compte, l'équation séculaire suivante :

$$\begin{vmatrix} 5.89(Q-W)+15.36\alpha^* & 31.14\sqrt{2}\,\gamma^* & 42.48\sqrt{2}\,\alpha'^* & 0 \\ 31.14\sqrt{2}\,\gamma^* & 19.32(Q'-W+\alpha^*)+249.24\alpha'^* & 0 & 51.9\alpha'^* \\ 42.48\sqrt{2}\,\alpha'^* & 0 & 36(Q''-W)+162\alpha'^* & 0 \\ 0 & 54.9\alpha'^* & 0 & 6(Q'''-W)+6\alpha'^* \end{vmatrix} = 0$$

La racine inférieure est $W_0 = -94.8$ kcal/mol, ce qui donne une énergie de résonance de $50.9 = 10.8 + 39.1$ kcal/mol. Cette valeur s'accorde parfaitement avec celle que l'on obtient par des données thermochimiques ([8]).

Usant les résultats de Craig ([10]), nous avons trouvé, par un calcul limité à la considération des structures orthoioniques, une énergie de résonance de 2.86 eV. = 65.92 kcal/mol. Cette valeur serait encore plus élevée, si l'on considérait toutes les structures contenant une liaison ionique.

La fonction d'onde normalisée pour le benzène s'exprime comme suit :

$$\Psi = 0.5617\,(\Psi_1 + \Psi_2) + 0.2415\,(\Psi_3 + \Psi_4 + \Psi_5) + 0.1139\,(\Psi_6 + \ldots + \Psi_{17}) + 0.0490\,(\Psi_{18} + \ldots + \Psi_{29}) + 0.0175\,(\Psi_{30} + \ldots + \Psi_{53}) + 0.0175\,(\Psi_{54} + \ldots + \Psi_{59}).$$

La figure 2 donne les diagrammes moléculaires pour l'éthylène, le butadiène, le benzène, vis-à-vis des mêmes diagrammes obtenus par Pullman ([15]) par la méthode des orbitales de valence et par celle des orbitales moléculaires. Les définitions suivantes ont été adoptées pour nos calculs : Indice de liaison : $I_{lm} = \sum_i{}'(a_i)^2$; Σ' pour toutes les structures présentant une liaison (covalente ou ionique) entre les atomes l et m.

Indice d'insaturation : $I_l = \sum_i{}''(a_i)^2$; Σ'' pour toutes les structures présentant une liaison dewarienne partant de l'atome l.

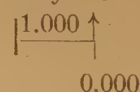
Ces chiffres ne sauraient être directement comparables entre eux de sorte qu'on ne peut parvenir à aucune conclusion générale : les nouvelles valeurs devraient constituer une meilleure justification de comportement chimique de certaines classes de composés.

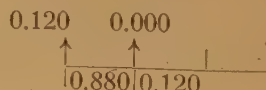
Pyridine et pyrazine.

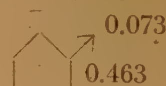
L'application de la présente méthode a été successivement tentée sur certains composés hétérocycliques. On a suivi, en pareil cas, une route intermédiaire, afin d'avoir un problème simple ; on a employé les structures covalentes, avec l'ancienne valeur du paramètre α, plus certaines structures ioniques caractéristiques du composé en question. C'est ainsi qu'on a utilisé pour la pyridine, les deux structures de Kekulé et les trois structures de Dewar (toutes covalentes) plus les quatre suivantes :



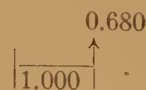
Pullman (orbitales de valence) — Éthylène — Butadiène — Benzène

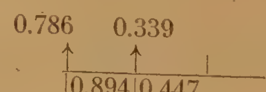


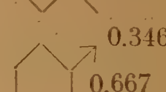




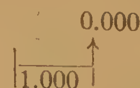
Pullman (orbitales moléculaires) :

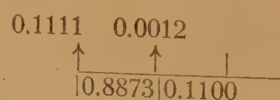






Méthode actuelle :





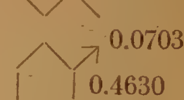


Fig. 2.

Les intégrales d'échange intéressant l'atome d'azote ont été considérées comme égales à celles qui concernent uniquement les atomes de carbone, mais on a posé Q′ — Q = 75 kcal/mol, conformément à la voie suivie par PAULING et WHELAND [16] dans leur discussion sur l'effet orientant des substituants dans les molécules aromatiques. D'autre part, ces auteurs n'ont pas calculé l'énergie de résonance, et ils ont utilisé la méthode des orbitales moléculaires. Une discussion a été également publiée par H.-C. LONGUET-HIGGINS et C.-A. COULSON [18] : ils ont étudié par la méthode des orbitales moléculaires certains composés hétérocycliques, dont la pyridine et le pyrrole, et calculé la densité des électrons π et les ordres des liaisons mobiles de ces molécules.

On a évalué ici la différence entre l'énergie de résonance du benzène et de la pyridine ; le chiffre trouvé (2.1 kcal/mol) concorde avec les valeurs « expérimentales » citées par WHELAND [17] : benzène, 41 kcal/mol ; pyridine, 43 kcal/mol.

Le même calcul a été effectué pour la pyrazine : on a trouvé 4.0 kcal/mol pour l'énergie d'extra-résonance vis-à-vis du benzène ; aucune donnée comparable n'existe dans la littérature.

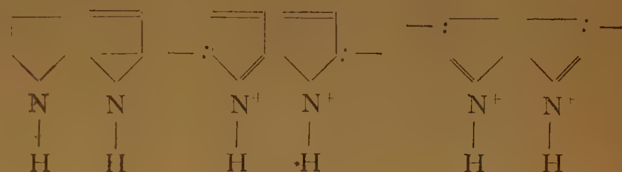
Pyrrole et furanne.

Le cas des molécules de pyrrole et de furanne offre un réel intérêt. WHELAND et PAULING [16] et LONGUET-HIGGINS et COULSON [18] ont traité le pyrrole par la méthode des orbitales moléculaires, mais aucune valeur n'a été rapportée pour l'énergie de résonance.

Le furanne a été récemment traité par J.-G.-M. BRENNER et W.-C.-G. BRENNER [19]. Ces auteurs donnent pour la vlaeur« expérimentale » de l'énergie de résonance les chiffres 0.95 β ; 1.13 β ; 1.28 β, suivant les différentes méthodes d'évaluation, et calculent, par la méthode de WHELAND et PAULING [16] une valeur de 1.1 β pour cette même quantité. En prenant pour β la valeur calculée par WHELAND [20], nous voyons qu'elle correspond à 22 kcal/mol.

Le pyrrole et le furanne sont caractérisés par le fait que le nombre des électrons responsables de l'énergie de résonance n'est plus égal au nombre des atomes de la molécule (on néglige, comme de coutume, les atomes de H) de sorte que les rapports entre les valeurs des intégrales de COULOMB et d'échange et l'énergie de la molécule sont différents des précédents. Il faut donc prendre pour les paramètres un nouveau groupe de valeurs.

Ces valeurs, qui ont été posées empiriquement, sont : pour le furanne : Q′ — Q = + 110 kcal/mol ; $\bar{\alpha}$ = 42 kcal/mol ; $\bar{\alpha}'$ = $\bar{\gamma}$ = 12 kcal/mol ; pour le pyrrole : Q′ — Q = + 80 kcal/mol ; $\bar{\alpha}$ = 42 kcal/mol ; $\bar{\alpha}'$ = $\bar{\gamma}$ = 12 kcal/mol. Q″ — Q ont été calculés pour l'une et l'autre de ces molécules sur la base des distances interatomiques, obtenues par diffraction des rayons électroniques [14]. On a inclu les structures suivantes :

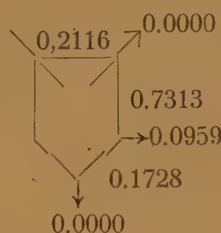


et, pour le furanne, les structures correspondantes. Les résultats sont groupés dans la table suivante :

Pyrrole

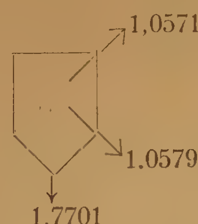
Énergie de résonance : 24.7 kcal/mol
$\Psi = 0.8211\Psi_1 + 0,3096\Psi_2 + 0.2405 (\Psi_3 + \Psi_4) + 0.2388 (\Psi_5 + \Psi_6)$

Diagramme moléculaire



Pourcentage des structures excitées : 23.0 %

Diagramme des charges :

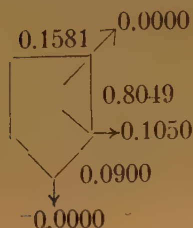


Moment dipolaire de résonance : 1.94 D

Furanne

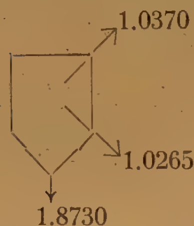
Énergie de résonance : 20.6 kcal/mol
$\Psi = 0{,}8763\Psi_1 + 0.3241\Psi_2 + 0.1629\,(\Psi_3 + \Psi_4) + 0.1923\,(\Psi_5 + \Psi_6)$

Diagramme moléculaire



Pourcentage des structures excitées : 12.7 %

Diagramme des charges :



Moment dipolaire de résonance : 1.1 D

Toutes les valeurs calculées sont parfaitement d'accord avec les valeurs expérimentales correspondantes [14]. L'indice d'insaturation indique une réactivité dans la position α. La distribution des charges ne concorde pas complètement, mais il a été déjà mis en évidence par WHELAND et PAULING [16] qu'il faut, pour obtenir une réponse correcte, tenir compte dans les calculs de la polarisabilité des atomes de carbone adjacents à l'hétéroatome.

BRENNER et BRENNER [19] ont trouvé en outre que cela n'a aucune influence sur le calcul de l'énergie de résonance, tout au moins dans le cas d'un traitement par la méthode des orbitales moléculaires.

REMERCIEMENTS

L'auteur tient à remercier très vivement M. le Professeur L. PAULING qui lui a suggéré le problème et a bien voulu l'aider de ses conseils, ainsi que M. le Professeur V. SCHOMAKER avec qui il a discuté de nombreux points de cette étude.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. SIMONETTA et V. SCHOMAKER. — *J. Chem. Phys.*, **19**, 649 (1951).
(2) J. C. SLATER. — *Phys. Rev.*, **38**, 1109 (1931).
(3) L. PAULING et G. W. WHELAND. — *J. Chem. Phys.*, **1**, 362 (1933).
(4) R. S. MULLIKEN, C. A. RIEKE, D. ORLOFF et H. ORLOFF. — *J. Chem. Phys.*, **17**, 1248 (1949).
(5) R. S. MULLIKEN. — *J. A. C. S.*, **72**, 4493 (1950).
(6) J. C. LENNARD-JONES et C. A. COULSON. — *Trans. Faraday Soc.* **35**, 811 (1939).
(7) L. PAULING et J. SHERMAN. — *J. Chem. Phys.*, **1**, 606 (1933).
(8) L. PAULING. — *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca (1938).
(9) S. WEINBAUM. — *J. Chem. Phys.*, **1**, 593 (1933).
(10) D. P. CRAIG. — *Proc. Roy. Soc.*, London, A **200**, 273, 390, 401 (1950).
(11) J. C. SLATER. — *Phys. Rev.*, **36**, 57 (1930).
(12) A. L. SKLAR. — *J. Chem. Phys.*, **5**, 669 (1937).
(13) R. S. MULLIKEN. — *Rev. Mod. Phys.*, **14**, 265 (1942).
(14) V. SCHOMAKER et L. PAULING. — *J. A. C. S.*, **61**, 1769 (1939).
(15) A. PULLMAN et B. PULLMAN. — *La Liaison Chimique*, Centre National de la Recherche Scientifique, Paris (1950).
(16) G. W. WHELAND et L. PAULING. — *J. A. C. S.*, **57**, 2086 (1935).
(17) G. W. WHELAND. — *The Theory of Resonance*, J. Wiley and Sons (1944).
(18) H.-C. LONGUET-HIGGINS et C. A. COULSON. — *Trans. Faraday Soc.*, **43**, 87 (1947).
(19) J. G. M. BRENNER et W. C. G. BRENNER. — *J. C. S.*, 2335 (1950).
(20) G. W. WHELAND. — *J. Chem. Phys.*, **2**, 474 (1934).
(21) R. G. PARR et R. S. MULLIKEN. — *J. Chem. Phys.*, **18**, 1338 (1950).
(22) R. S. MULLIKEN. — *J. Chem. Phys.*, **2**, 782 (1934).

ÉTUDE THÉORIQUE DE LA STRUCTURE DE LA MOLÉCULE $N^2 O^4$

par Odilon CHALVET et Raymond DAUDEL
Centre de Chimie Théorique de France. — *Secrétariat* : 5, avenue de l'Observatoire
Laboratoires : 155, rue de Sèvres, Paris

Manuscrit reçu le 17-10-51

SOMMAIRE

On calcule théoriquement les distances interatomiques dans la molécule N^2O^4 et on compare les résultats obtenus aux valeurs expérimentales.

INTRODUCTION

J. S. Broadley et J. M. Robertson (1) ont récemment déterminé les distances interatomiques et les angles que forment les liaisons dans la molécule de peroxyde d'azote N^2O^4.

Ils ont obtenu les résultats suivants :

a) la molécule est plane et possède un centre de symétrie.

b) la liaison NN est particulièrement longue (1,64 Å ± 0,03, alors que dans l'hydrazine, elle n'est que de 1,47 Å) — les liaisons NO mesurent 1,17 Å ± 0,03.

c) l'angle $\widehat{ONO}$ mesure 126° ± 1°.

La molécule est donc représentable par le diagramme de la figure 1.

Nous nous proposons ici de calculer par les méthodes de la chimie théorique les distances interatomiques de cette même molécule et de comparer nos résultats avec ceux de l'expérience.

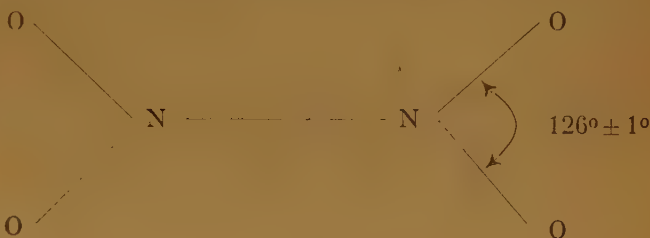


Fig. 1.

L'existence d'un angle de 126° entre deux liaisons NO suggère que l'azote se trouve dans un état de valence trigonal. La différence entre cet angle et l'angle 120° qui serait dans ce cas imposé par la théorie de la valence dirigée par Pauling (2), peut être considérée comme due à la répulsion qui s'exerce entre les deux atomes d'oxygène de ces deux liaisons.

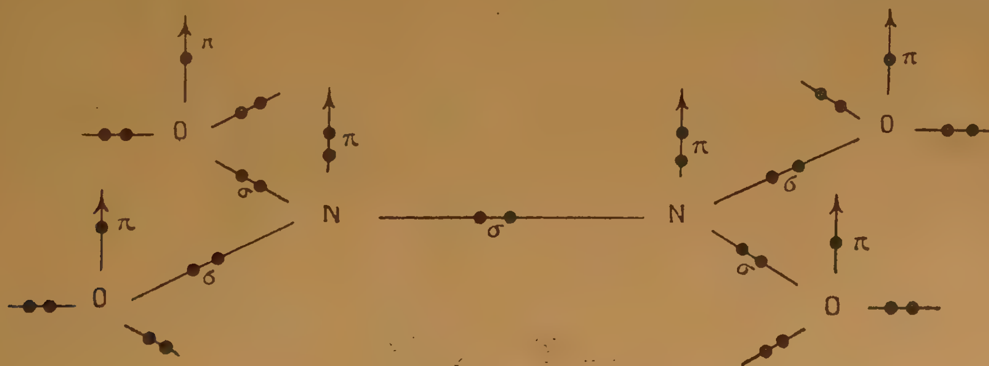


Fig. 2.

Dans ces conditions, chaque atome d'azote formerait avec les atomes voisins, trois liaisons à deux électrons σ constituant le squelette de la molécule. Un atome d'azote introduirait ainsi trois électrons dans les liaisons σ sous forme d'hybride sp^2. Les deux électrons restant occuperaient des orbitales p_z pures

et constitueraient donc des électrons π qui en se couplant avec ceux des atomes d'oxygène, apporteraient à la molécule une énergie de liaison supplémentaire.

L'organisation ainsi admise autour des atomes d'azote est la même que celle que l'on admet habituellement pour l'azote du pyrrole.

Elle conduit à admettre pour schéma de structure électronique le diagramme de la figure 2, dans lequel chaque atome d'oxygène porte deux doublets de non-liaison et se trouve ainsi dans un état de valence trigonal comme l'azote. Il n'apporte cependant qu'un électron π.

C'est d'après ces hypothèses que nous avons mené le calcul, en négligeant la différence observée entre l'angle $\widehat{ONO}$ et l'angle théorique de 120°.

Premier calcul L.C.A.O.

Les calculs sont menés par la méthode des orbitales moléculaires (approximation L.C.A.O. [3]) au moyen d'une double itération portant d'une part sur les charges, d'autre part sur les indices de liaison.

Pour commencer le calcul, nous avons admis avec Mulliken [3] que les paramètres α caractéristiques des atomes sont proportionnels à leurs électronégativités x ; plus précisément que l'on a :

$$\alpha_A - \alpha_B = \frac{x_A - x_B}{M}$$

Nous avons choisi pour M la valeur unité [4]. Le paramètre α_O de l'oxygène vaut alors :

$$\alpha_O = \alpha_N + 0,5\,\beta.$$

Nous avons de plus admis que tous les paramètres β étaient égaux. Les résultats sont consignés sur le schéma suivant :

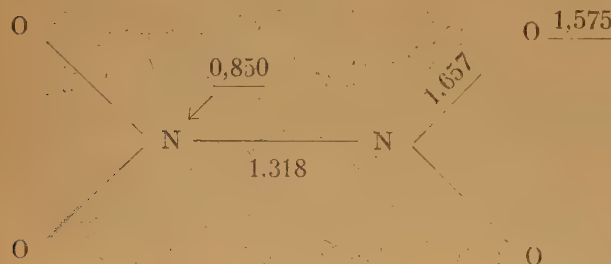


Fig. 3.

(Charges d'électron π (soulignées) et indices de liaison dans N^2O^4 — calculs de départ.)

L'existence de relations entre indice de liaison et distances interatomiques permet d'obtenir une première valeur des longueurs des liaisons.

La courbe de Gordy [5] reliant cet indice et la distance N — N permet ainsi d'obtenir pour cette longueur la valeur : 1,37 Å (fig. 4).

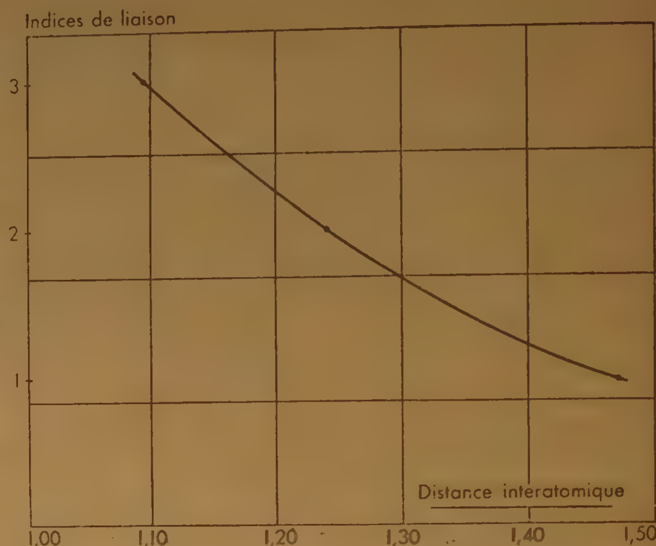


Fig. 4.

Relation entre les indices de liaison et les distances interatomiques. Cas de la liaison N-N.

Corps de références	Indice	Distance
Hydrazine	1,00	1,47
Azométhane	2,00	1,24
Azote	3,00	1,095

Par ailleurs, une formule de Gordy [5] :

$$N = aR^{-2} + b$$

donne la distance R d'une liaison en fonction de son indice de liaison N (fig. 5). Dans le cas de la liaison NO, il faut prendre :

$$a = 4,98 \qquad b = -1,45$$

utilisant cette formule, on obtient 1,27 Å pour la longueur de NO.

Dans le cas particulier où nous nous trouvons, il nous semble utile de faire immédiatement une correction à ces distances. La relation qui unit indices de liaison et distances est en effet établie pour des liaisons entre atomes peu ou pas chargés. Le diagramme de la figure 3 fait, au contraire, apparaître des charges importantes sur les atomes de la molécule de N^2O^4.

L'azote qui introduit deux électrons π dans la molécule n'en conserve que 0,850 d'après ce diagramme : il possède donc une charge apparente de :

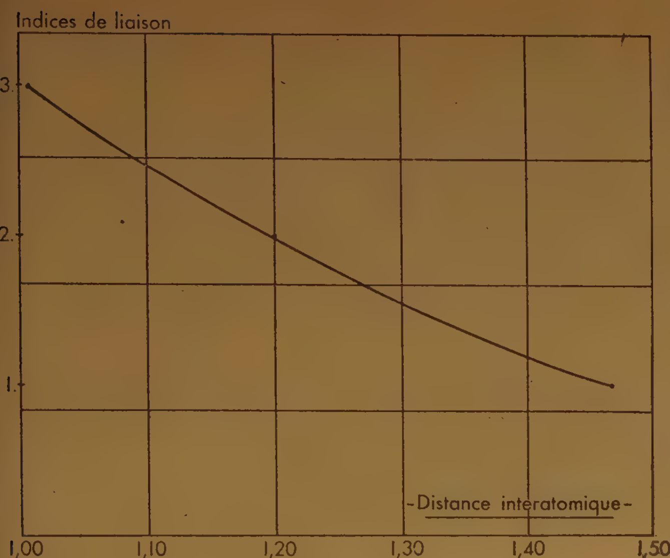


Fig. 5.

0,850 — 2 = — 1,150 électron. Chaque oxygène, au contraire, présente une charge égale à :

$$1{,}575 - 1 = +0{,}575 \text{ électron.}$$

Entre ces charges vont naître des interactions électrostatiques qui auront comme effet de modifier d'une certaine quantité δx les longueurs évaluées précédemment.

On peut estimer grossièrement δx à partir de la formule classique (*) :

$$\delta x = \frac{qq'}{k\ d^2}$$

où q et q' représentent les charges des deux atomes formant la liaison, k la constante de force et d la première évaluation de la distance interatomique.

Gordy a établi [6] la formule :

$$k = 1{,}67\ N \left(\frac{x_A\ x_B}{d^2}\right)^{3/4} + 0{,}30$$

qui permet une estimation de cette constante de force en fonction des électronégativités x des atomes et de l'indice de liaison N.

On trouve ainsi :

$\delta x = +0{,}22$ Å pour NN
et $\delta x = -0{,}07$ Å pour NO.

(*) Coulson, Daudel et Robertson. *Proc. Roy. Soc.*, **A**, p. 306 (1951), ont effectué une correction de ce type dans le cas du naphtalène.

Ainsi, on peut admettre comme une première estimation des distances interatomiques dans N^2O^4 les valeurs :

1,59 Å pour la liaison NN
1,20 Å pour la liaison NO

avec comme charges apparentes :

— 1,150 électron pour N
+ 0,575 électron pour O.

Première itération.

Ces distances et ces charges vont nous permettre une première itération. On peut, en effet, les utiliser pour estimer de meilleurs paramètres α et β que l'on utilisera dans un nouveau calcul selon la méthode L.C.A.O. des orbitales moléculaires.

Les distances vont permettre l'estimation des nouveaux β.

Dans le cas des liaisons à l'étude, on n'a pas encore tracé de courbe donnant β en fonction de la distance. Mais on peut tirer des travaux de Mulliken [7] une relation approximative.

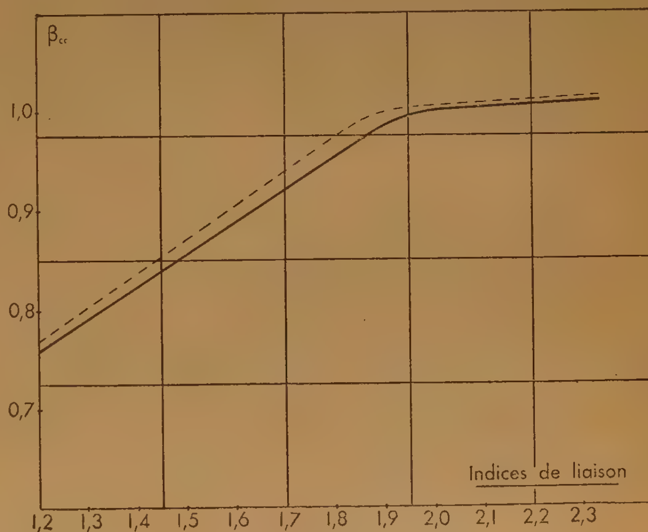


Fig. 6.
— — — d'après les indices de Coulson.
——— d'après ceux de Mulliken.

Il suffit d'admettre que la relation entre β et l'indice de liaison est ici de la même forme que dans le cas des liaisons CC.

La courbe de la figure 6 représente la variation de β en fonction de l'indice de liaison dans le cas d'une liaison CC. (On a pris pour unité la valeur de β



Fig. 7.

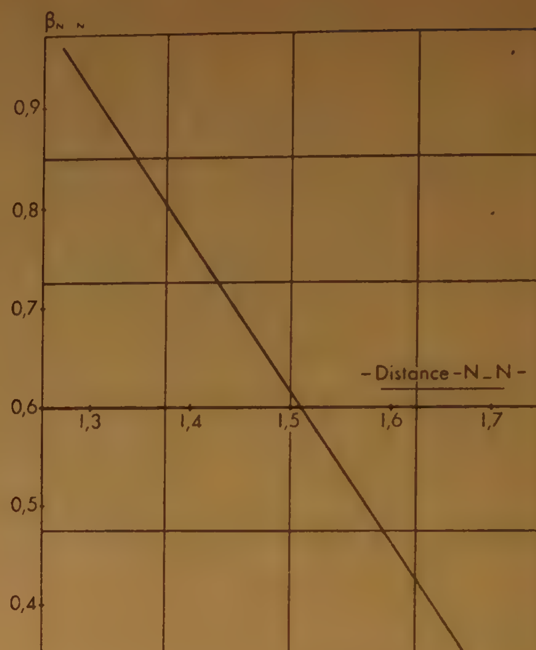


Fig. 9.

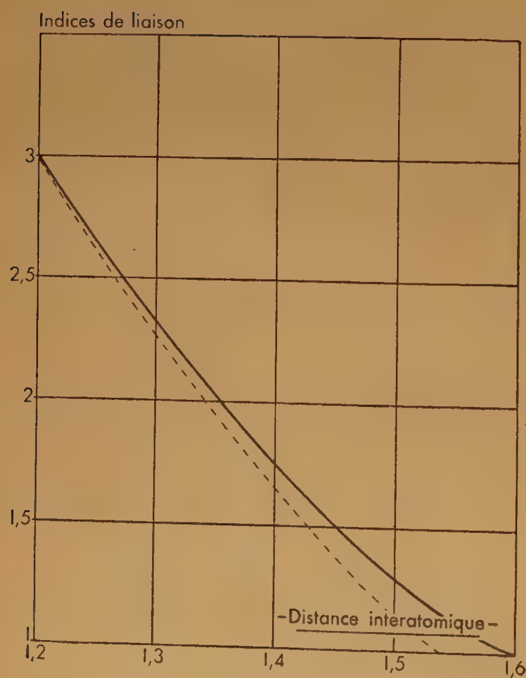


Fig. 8.

— — — indices de Coulson.
——— indices de Mulliken.

correspondant à l'indice de liaison 2.) Elle a été obtenue en adoptant les valeurs de β calculées par Mulliken pour différentes distances interatomiques (fig. 7) et en utilisant comme relation entre distance et indice de liaison CC. la courbe classique de la figure 8.

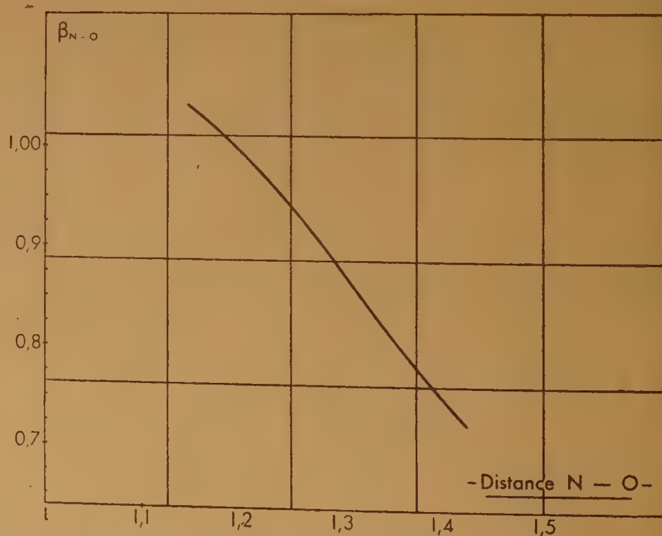


Fig. 10.

Admettant que la courbe de la figure 6 reste valable pour les liaisons NN et NO, on obtient aisément les courbes des figures 9 et 10 qui donnent β_{NN} et β_{NO} en fonction des distances interatomiques, en tenant compte des relations décrites par les figures 4 et 5 entre indices de liaison et distances.

Les relations des figures 9 et 10 nous conduisent à adopter comme nouvelles valeurs des paramètres les nombres suivants :

$$\beta_{NN} = 0{,}48 \qquad \beta_{NO} = 1$$

Les nouveaux α sont estimés à partir des charges apparentes q en tenant compte de la relation qui unit charge et électronégativité : [8]

$$x_q = x + q\delta.$$

Dans cette relation, x est l'électronégativité de l'atome neutre ; q la charge apparente ; δ un paramètre dont une table a été construite [8] et x_q l'électronégativité de l'atome chargé.

La relation déjà citée entre les paramètres α et les électronégativités permet alors d'obtenir de nouvelles valeurs de α soit ici :

$$\alpha_O = \alpha_N - 0{,}12\,\beta$$

La résolution de l'équation séculaire correspondant à ces nouveaux paramètres conduit au diagramme suivant :

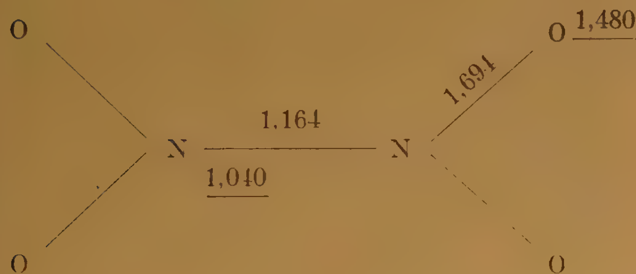


Fig. 11.

Charges d'électron π (soulignées) et indices de liaison dans N_2O_4 (première itération).

A ces indices correspondent les distances respectives suivantes :

1,42 Å pour N — N
1,26 Å pour N — O

qui, corrigées comme précédemment en tenant compte des interactions électrostatiques conduisent finalement aux valeurs :

1,57 Å pour N — N.
1,21 Å pour N — O.

CONCLUSION

Etant donné la faible différence entre les résultats du premier calcul et ceux de cette première itération, une nouvelle itération semble inutile et l'on peut raisonnablement adopter les valeurs moyennes soit :

1,58 Å ± 0,04 pour N — N
1,205 Å ± 0,02 pour N — O.

Ces valeurs sont en bon accord avec les résultats des mesures :

1,64 Å ± 0,03 pour N — N
1,17 Å ± 0,03 pour N — O

et l'existence d'une liaison « partiellement double N — N » plus longue que la liaison considérée comme simple dans l'hydrazine semble expliquée. Les atomes d'oxygène attirant vers eux les électrons font apparaître une forte charge positive sur les atomes d'azote et la répulsion qui apparaît ainsi allonge la liaison N — N.

BIBLIOGRAPHIE

(1) *Nature*, **164**, p. 915, 1949.
(2) *Nature of the Chemical Bond.* Ithaca, New-York.
(3) *J. de Chimie-Physique*, **46**, p. 497 et p. 536, 1949.
(4) LAFORGUE. — *J. de Chimie-Physique*, **46**, p. 568, 1949.
(5) *J. of Chem. Phys.*, **15**, p. 305, 1947.
(6) *J. of Chem. Phys.*, **14**, p. 305, 1946.
(7) *J. de Chimie-Physique*, **46**, p. 712, 1949.
(8) P. et R. DAUDEL. — *J. de Physique*, p. 12, 1947 et LAFORGUE (réf. 4) qui a clairement montré l'influence de l'effet de charge sur le paramètre α.

DISCONTINUITÉS DES PROPRIÉTÉS DE LA MATIÈRE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

par George ANTONOFF, Anton URMANCZY et Alexis YAKIMAC

Manuscrit reçu le 6-12-51

La théorie d'ANTONOFF sur les agrégats démontre les points suivants :

1) Les propriétés des liquides comme fonction de la température sont discontinues, montrant des points anguleux par intervalles. On considérera spécialement les densités, parce qu'elles peuvent être mesurées avec une extrême précision.

2) Les propriétés des systèmes liquides-liquides sont conformes à la loi d'ANTONOFF, c'est-à-dire que la valeur de la tension interfaciale (Y_{12}) entre deux phases en équilibre est égale à la différence des tensions superficielles de la phase (Y_1) et de la phase (Y_2).

3) La théorie d'ANTONOFF indique qu'un tel équilibre n'est possible cinétiquement que si les deux couches contiennent un nombre égal de particules par unité de volume. Cette loi est analogue à celle d'AVOGADRO, bien que non identique. A 'intérieur des liquides, les lois des gaz sont valides : les forces moléculaires étant équilibrées s'annulent réciproquement. Des déviations apparentes des lois simples des gaz, observées dans les liquides, sont dues à la formation des agrégats.

4) Les deux phases d'un système en équilibre ont les mêmes propriétés colligatives, propriétés qui dépendent du nombre de particules par unité de volume et non de leur nature...

Ainsi les deux phases, (1) bouillent à la même température, (2) ont le même point de congélation, (3) la même pression et composition de vapeur, et (4) sont isoosmotiques, ce qui explique pourquoi elles ne se mélangent pas.

5) Les systèmes liquides-vapeurs sont sujets aux mêmes lois que les systèmes liquides-liquides, excepté qu'il n'y a pas de dissolvant. Les deux systèmes montrent une intense opalescence autour du point critique. Les deux sont assujettis à la loi du diamètre rectiligne (*).

(*) La variation $\frac{d_l + d_v}{2}$ avec la température, donne une ligne droite appelée le diamètre rectiligne. La vapeur est supposée inassociée.

La loi d'ANTONOFF est valable dans la région critique pour les deux systèmes.

Il est ainsi évident que liquide et vapeur en équilibre, contiennent un nombre égal de particules par unité de volume. Le facteur d'association x est égal au rapport de densité du liquide, d_l et celle de la vapeur d_v.

La densité change avec la température sans continuité, comme mentionné plus haut, et l'agrégation prend place en plusieurs stages. La complexité des agrégats augmente aux basses températures, où les liquides approchent l'état colloïdal. Les changements dans le degré d'agrégation sont responsables des fluctuations observées quand les systèmes sont sur le chemin de l'équilibre.

Les résultats de l'analyse aux rayons X sont en accord avec la théorie des agrégats.

6) Tous les liquides sont sujets aux mêmes lois et sont associés.

Il a été montré, par ANTONOFF [1], [2], [3], [4], que les propriétés des liquides changent avec la température d'une manière discontinue, des points anguleux pouvant être observés à différents intervalles. Les mesures précises de SYDNEY YOUNG sur les substances organiques montrent invariablement l'existence de ce phénomène.

Quelques personnes ont émis l'opinion que ces effets sont peut-être dus aux conditions particulières de l'expérimentation. Dans le but de lever ces objections, les auteurs ont inventé une technique spéciale de mesure des densités à basse température avec une précision telle que l'existence de points anguleux dans tous les liquides a pu être mise en évidence sans le moindre doute.

On s'est également intéressé aux substances inorganiques. Ainsi le travail expérimental d'ANTONOFF a démontré [5] qu'il existe un point anguleux dans l'eau à environ 50°C.

L'étude complète de l'eau et d'autres substances a été faite sur une large gamme de températures, jusqu'au point critique par une méthode inventée par URMANCZY. S'appuyant sur des données publiées

dans les Tables Critiques, cet auteur a établi la formule :

$$\log p = B - \frac{A}{T - t} \qquad (I)$$

où p est la pression de la vapeur, T est la température dans la mesure absolue, B est une constante universelle, A et t sont les constantes valables pour une substance donnée entre deux points anguleux. Il en a aussi déduit une relation entre p et la viscosité η :

$$\eta = C - \frac{D}{\sqrt{p}} \qquad (II)$$

La relation (I) a montré l'existence de six points anguleux dans l'eau, l'un d'eux à l'état solide (6). Il est important de mentionner que le point anguleux situé juste au-dessus de 50°C, a été trouvé par ANTONOFF par des mesures de densité. Le tableau 1 illustre l'équation (II) et fait également apparaître l'existence d'un point anguleux dans la région de 50°C.

TABLEAU 1

Viscosité de l'eau en fonction de la température

t°C	Pmm.	η exp.	η calc.
$\eta = 0.199 + \frac{3.345}{\sqrt{P}}$			
1	4.926	1.731	1.724
2	5.294	1.673	1.670
3	5.685	1.619	1.619
4	6.101	1.567	1.570
5	6.541	1.519	1.522
10	9.208	1.308	1.314
15	12.788	1.140	1.146
20	17.535	1.005	1.007
25	23.756	0.894	0.894
30	31.824	0.801	0.799
35	42.175	0.722	0.722
40	55.324	0.656	0.654
45	71.88	0.599	0.598
50	92.51	0.549	0.551
Point anguleux à environ 50°C.			
$\eta = 0.114 + \frac{3.450}{\sqrt{P}}$			
55	118.04	0.506	0.508
60	149.38	0.469	0.467
65	187.54	0.435	0.432
70	233.7	0.406	0.402
75	289.1	0.380	0.367
80	355.1	0.356	0.354
85	433.6	0.335	0.334
90	526.76	0.316	0.316
95	633.90	0.299	0.301
100	760.0	0.284	0.287

(Voir figure 1.) Les résultats d'ANTONOFF, (5) sont ainsi doublement confirmés.

De même ANTONOFF a trouvé par des mesures de densités un point anguleux pour le benzène a 46°C.

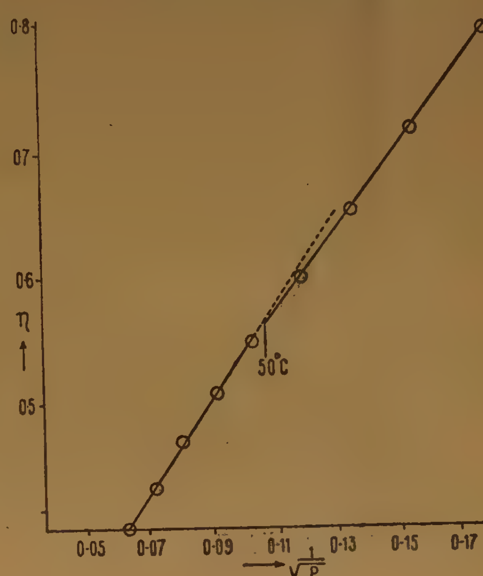


Fig. 1.

TABLEAU 2

Viscosités du benzène en fonction de la température

t°C	Pmm.	$\frac{1}{\sqrt{P}}$	η exp.	η calc.
$\eta = 0.246 + \frac{3.542}{\sqrt{P}}$				
10	46.15	0.1472	0.758	0.767
20	77.20	0.1138	0.652	0.649
30	124.2	0.08973	0.564	0.564
40	186.4	0.07324	0.503	0.505
$\eta = 0.149 + \frac{4.920}{\sqrt{P}}$				
50	284.6	0.05928	0.442	0.441
60	393.5	0.05041	0.392	0.397
70	583.5	0.04140	0.358	0.353
80	758.0	0.03632	0.329	0.328

Le tableau 2 illustre l'équation (II) pour le benzène (voir figure 2). On voit deux parties rectilignes se croisant en un point correspondant à 46° C, où le point anguleux a été trouvé antérieurement par ANTONOFF.

Ces méthodes ont été également mises en œuvre par YAKIMAC sur plusieurs substances. Dans tous les cas, il a pu constater l'existence de un ou deux points anguleux.

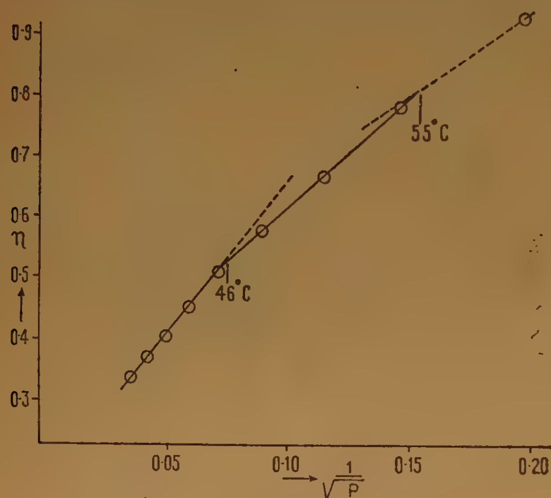


Fig. 2.

L'investigation présente démontre que les points anguleux existent dans toutes les gammes de température, y compris dans l'état solide. Antérieurement, les points anguleux ont été signalés dans quelques solides seulement comme phénomène isolé (7).

Dans notre expérience, toute matière montre les caractéristiques indiquées ci-dessus et on ne trouve aucune exception de quelque sorte que ce soit. Il est donc superflu de donner des exemples supplémentaires.

L'interprétation est donnée par ANTONOFF (8) dans sa théorie sur les agrégats : à partir de la température critique jusqu'aux températures les plus basses, la matière s'agrège en plusieurs stades.

D'autres méthodes de démonstrations plus détaillées des points anguleux seront communiquées dans la publication suivante.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. ANTONOFF. — *Zeit. Phys. Chem.*, 112, 461, 1924.
(2) G. ANTONOFF. — *Phil. Mag.*, 1, 265, 1925.
(3) G. ANTONOFF. — *Réunion Internationale de Chimie Physique*, Paris, 274, 1928.
(4) G. ANTONOFF. — *J. Phys. Chem.*, 36, 246, 1932.
(5) G. ANTONOFF. — *Science*, 109, 255, 1949.
G. ANTONOFF. — *Zeit. Naturforschung*, 4 a, 156, 1949.
(6) ANTONOFF G., URMANCZY A., YAKIMAC A. — *Comptes Rendus*, 231, 952, 1950.
(7) HAW W. R. — *Trans. Amer. Soc. of Metals*, June 1937, p. 536.
(8) G. ANTONOFF. — *Colloid Chemistry, Theoretical and Applied*, Ed. Jerome Alexander, Reinhold Publ. Co., New-York, 1950, vol. VII, p. 83.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA STRUCTURE DES GÉLATINES

IV. — COMPARAISON DE GÉLATINES D'ORIGINES DIVERSES

par J. POURADIER et M[lle] A.-M. VENET

Communication n° 1456 V des Laboratoires de Recherches KODAK PATHÉ

Manuscrit reçu le 23-10-51

RÉSUMÉ

Afin de préciser les analogies et différences qui existent entre les gélatines d'origines variées, on a comparé des gélatines choisies de façon à être aussi différentes que possible. Ces comparaisons ont été faites en tenant compte de la masse moléculaire des échantillons étudiés.

I) Une gélatine de peau de point isoélectrique 4,75, une gélatine d'osséine de point isoélectrique 4,8 et une gélatine de peau de porc de point isoélectrique 8,8 ont été fractionnées par coacervation. On a déterminé pour ces trois gélatines la loi de variation de la viscosité intrinsèque, de la température de fusion des gels et de l'indice d'alcool avec la masse moléculaire. Les relations établies pour chacune de ces gélatines sont formellement identiques et seuls les paramètres qui interviennent dépendent de la nature de la gélatine.

II) Les résultats des mesures effectuées sur les gélatines commerciales non fractionnées sont très dispersés et sans relation directe avec la masse moléculaire moyenne des gélatines expérimentées.

L'ensemble de ces mesures montre que les gélatines d'origines diverses ont généralement des structures différentes même si elles ont des points isoélectriques très voisins ou confondus.

* * *

Il a souvent été observé tant par les fabricants que par les utilisateurs que les propriétés des gélatines commerciales dépendent de l'origine de ces substances et des traitements subis. Quelques relations empiriques furent proposées pour relier entre elles les variations de certaines propriétés physiques et mécaniques, mais généralement ces relations ne s'appliquent qu'à des gélatines préparées dans les mêmes conditions à partir de matières premières voisines et varient considérablement lorsqu'on passe d'un type de gélatine à un autre. En outre, on constate parfois que le classement d'un certain nombre d'échantillons de gélatine en se basant sur une propriété physique ou mécanique quelconque conduit à des résultats différents suivant les conditions opératoires.

On ne doit jamais perdre de vue lorsqu'on étudie une gélatine que les conclusions de cette étude ne sont valables que pour la gélatine étudiée et qu'elles ne peuvent être étendues à d'autres gélatines sans précautions. Il semble donc, contrairement à ce qui a été fait pour d'autres protéines, qu'il est impossible de définir la structure et la constitution de *la* molécule de gélatine et que tout ce que l'on peut faire est de préciser ces caractéristiques pour *une* gélatine.

Les différences observées entre des gélatines d'origines variées ont des causes multiples.

a) Le degré de dégradation du collagène et par suite la masse moléculaire de la gélatine qui en dérive dépendent de l'origine et des conditions de préparation. Approximativement, on peut fixer les limites de la masse moléculaire moyenne numérique à 20.000 et 150.000.

b) Des molécules de gélatine de même masse mais d'origines différentes peuvent présenter des différences de structure et de constitution. Par exemple, en fractionnant deux gélatines commerciales, l'une obtenue par chaulage et de point isoélectrique 4.7, l'autre obtenue par voie acide et de point isoélectrique plus élevé, il fut possible d'obtenir deux fractions homogènes de même masse moléculaire et de points isoélectriques différents. Cette différence entre les points isoélectriques doit correspondre à des différences de constitution et probablement aussi de structure.

c) Enfin, il semble que pour une gélatine commerciale non fractionnée, la répartition des masses moléculaires autour de la valeur moyenne doit dépendre des conditions de préparation. Cette question sera discutée dans un mémoire prochain. Il faut noter en outre que les gélatines commerciales sont parfois des mélanges de lots de fabrication différents et dans ces conditions les courbes de répartition sont complétement perturbées.

L'étude de l'influence de la matière première et des traitements sur les propriétés mécaniques, physiques et chimiques d'une gélatine sera certainement extrêmement longue et nécessitera de nombreux travaux portant à la fois sur le collagène de départ et sur la gélatine. Dans ce travail préliminaire, nous avons surtout cherché à préciser les analogies et les différences qui existent entre des gélatines d'origines variées.

Dans ce but, nous avons étudié des gélatines aussi différentes *à priori* que possible et nous avons comparé les résultats obtenus. Afin d'étendre le champ d'investigation, les résultats trouvés dans la littérature furent utilisés chaque fois que cela a été possible.

Les gélatines étudiées ont été les suivantes :

TABLEAU I

Désignation	Matière première		Point isoélectrique	Désignation des fractions	Remarque
F 74	peau	Eastman Kodak	4,75	Y-Z	déminéralisée.
I	os	Rousselot	4,8	R-T	déminéralisée.
II	peau de porc	Rousselot	8,8	L-N	déminéralisée.
III	peau de porc	Rousselot	>9		
IV	peau	Eastman Kodak	4,7		déminéralisée.
V	peau de lapin	Hasselt Vilvorde	4,75		
VI		Eastman Kodak	4,75		déminéralisée par électrodialyse.
VII		Combier	4,8		
VIII		Attichy	4,8		gélatine dégradée.

Les trois premières gélatines ont été fractionnées avec soin afin de préparer des échantillons aussi homogènes que possible. Avec ces échantillons, il est possible de comparer directement les résultats correspondant à des masses moléculaires identiques sans avoir à tenir compte de la répartition des masses moléculaires.

Remarques. — 1°) Les résultats obtenus avec la gélatine de peau Eastman F 74 ont déjà été publiés partiellement dans les mémoires antérieurs (1-3) et pour ne surcharger ni le texte ni les figures on n'en reportera ici que l'essentiel.

2°) Les gélatines F 74, I, II, furent fractionnées selon la méthode déjà décrite (1).

3°) Les masses moléculaires ont été déterminées pas osmométrie (1-2). Pour les gélatines II et III de point isoélectrique élevé, les mesures de pression osmotique ont été effectuées sur des solutions isoélectriques tamponnées par un mélange convenable acide borique-borate de sodium.

4°) Pour les fractions, chaque lettre correspond à un lot de fractionnement. Les fractions Z, R et N furent séchées par précipitation à l'acétone tandis que les fractions Y, T et L furent séchées en feuilles minces à l'air libre.

Viscosité intrinsèque.

De nombreuses études tant théorique qu'expérimentales ont montré que la viscosité intrinsèque d'un haut polymère dépend entre autres choses de la structure des macromolécules en solution. Par conséquent, les mesures de viscosité intrinsèque de gélatines d'origines diverses sont susceptibles de donner des renseignements intéressants sur les analogies et différences de structure.

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ est définie suivant les auteurs par l'une ou l'autre des relations

$$[\eta] = \text{limite}_{c \to 0} \left(\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \; c} \right) \quad (1)$$

$$[\eta] = \text{limite}_{c \to 0} \left(\frac{1}{c} \log \frac{\eta}{\eta_0} \right) \quad (2)$$

où η est la viscosité d'une solution de concentration c.

η_0 est la viscosité du solvant à la même température. Un développement limité de l'expression (2) montre que mathématiquement les deux expressions sont identiques.

A notre connaissance, deux études furent entreprises en vue de relier la viscosité intrinsèque d'une gélatine à sa masse moléculaire :

1°) SCATCHARD, ONCLEY, WILLIAMS ET BROWN (4) ont déterminé les masses moléculaires moyennes en nombre et les viscosités intrinsèques d'une série de gélatines obtenues en dégradant une gélatine commerciale. Les viscosités intrinsèques ont été mesurées à 55°, pH = 7 en présence de 0,15 M de chlorure de sodium. Leurs résultats sont rassemblés dans le tableau II.

2°) D'autre part (2), nous avons étudié des fractions homogènes extraites de la gélatine de peau Eastman Kodak F 74 et montré que pour cette gélatine la viscosité intrinsèque mesurée en solution

isoélectrique et en l'absence de sels minéraux est reliée à la masse moléculaire M par l'équation

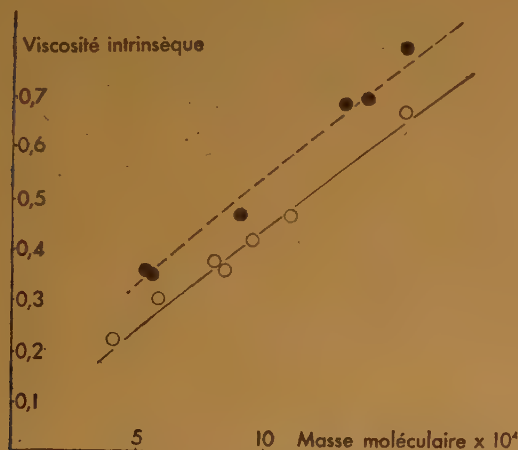
$$[\eta] = 1{,}66\ 10^{-5}\quad M^{0{,}885}$$

TABLEAU II

Masse moléculaire moyenne en nombre	Viscosité intrinsèque
45.700	0,47
36.000	0,36
30.000	0,31
19.000	0,18
15.000	0,14

La comparaison directe de ces deux séries de résultats est impossible puisqu'ils n'ont pas été obtenus dans les mêmes conditions (pH, concentration saline, température, homogénéité); cependant, selon la remarque de A.-G. WARD ([5]) il n'y a pas incompatibilité entre eux, les différences expérimentales pouvant expliquer les écarts observés.

Afin de comparer nos résultats à ceux de SCATCHARD, nous avons étudié diverses gélatines en adoptant successivement les conditions que nous avons déjà utilisées et celles indiquées par SCATCHARD et ses collaborateurs.



VISCOSITÉ INTRINSÈQUE EN FONCTION DE LA MASSE MOLÉCULAIRE

Gélatines fractionnées
Mesures faites au pH isoélectrique

○ Fractions de la gélatine I
● Fractions de la gélatine II

La courbe, en trait plein, correspond à la gélatine Eastman-Kodak F. 74

Figure I

On a reporté sur la figure I et dans le tableau III les résultats des mesures effectuées sur les fractions homogènes obtenues par coacervation des gélatines I et II. Les viscosités intrinsèques furent mesurées sur des solutions isoélectriques exemptes de sels minéraux. La courbe en trait plein représente les résultats obtenus précédemment avec la gélatine de peau F 74.

TABLEAU III

	Désignation de la fraction	M	[η]
Gélatine I	T 3.200	40.000	0,225
	T 3.100	58.000	0,305
Os	R 3.200	80.000	0,380
	T 120	84.000	0,360
Point isoélectrique	T 210	95.000	0,420
	T 110	110.000	0,470
4,8 ± 0,1	R 3.100	155.000	0,675
(Points blancs sur la figure I)	Gélatine I non fractionnée.	46.000	0,395
Gélatine II	N 5.000	53.000	0,360
Peau de porc	L 3.200	55.000	0,355
Point isoélectrique	N 4.000	90.000	0,470
	L 1.112	131.000	0,690
8,8 ± 0,2	L 210	140.000	0,700
(Points noirs sur la figure I)	L 1.111	155.000	0,800

Il ressort de la comparaison de ces résultats que :

a) Aux erreurs expérimentales près, les points correspondant à la gélatine I se situent sur la courbe déterminée en étudiant la gélatine F 74. Autrement dit, la loi qui unit la viscosité intrinsèque (mesurée dans les conditions précisées ci-dessus) à la masse moléculaire est la même pour les fractions homogènes extraites de la gélatine de peau F 74 et celles obtenues à partir de la gélatine d'os I. Ces deux gélatines ont des points isoélectriques très voisins et quelques mesures effectuées sur des fractions obtenues à partir de gélatines différentes, mais toutes de points isoélectriques voisins de 4,8 semblent montrer que cette coïncidence n'est pas le fait du hasard. Cependant, il sera indispensable d'analyser un plus grand nombre de gélatines avant de conclure définitivement.

b) Au contraire de ce qui a été observé avec la gélatine I, tous les points correspondant à la gélatine II de pH isoélectrique 8,8 sont situés au-dessus de la courbe obtenue avec la F 74. Pour une même masse moléculaire, la viscosité intrinsèque d'une fraction homogène de la gélatine II est supérieure à celle de fractions des gélatines I et F 74. Cette différence ne paraît pas provenir d'un manque d'homo-

généité des fractions de la gélatine II (ce qui entraînerait une différence entre les masses moléculaires moyennes viscométriques et numériques avec $\overline{Mv} > \overline{Mn}$) car en augmentant le nombre de fractionnements on ne modifie pas les résultats.

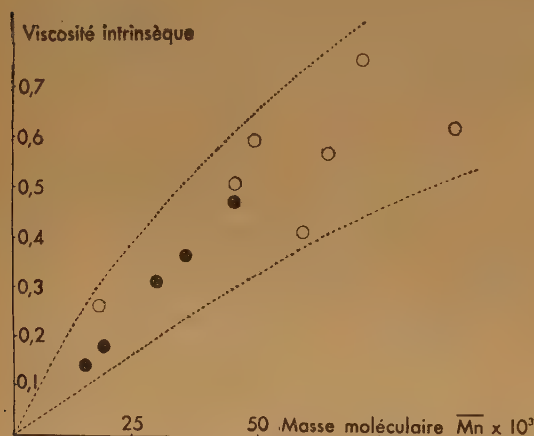
La formule générale,

$$[\eta] = K\ M^{\nu} \qquad (3)$$

qui a été proposée par plusieurs auteurs pour relier la viscosité intrinsèque à la masse moléculaire, s'applique comme il fut montré précédemment aux deux gélatines de point isoélectrique acide que nous avons étudiées. Cette formule peut également représenter les résultats correspondant aux fractions extraites de la gélatine de peau de porc en prenant $K = 1{,}10\ 10^{-4}$ et $\nu = 0{,}74$. En reportant dans l'équation (3) on obtient :

$$[\eta] = 1{,}10\ 10^{-4}\ M^{0{,}74},$$

M. L. Huggins (6-7), P. Debye (8) ont cherché à relier le coefficient ν de l'équation (3) aux caractéristiques moléculaires de la substance macromoléculaire dissoute et ont montré que des molécules en chaînes étendues totalement accessibles au solvant



VISCOSITÉ INTRINSÈQUE EN FONCTION DE LA MASSE MOLÉCULAIRE

Gélatines non fractionnées en solution de pH = 7,0 ; 0,15 × M Cl Na ; t = 55° C

○ Gélatines d'origines diverses

● Résultats de Scatchard, Oncley, Williams et Brown (4)

Figure II

conduisent à des coeffficients supérieurs à ceux qui correspondent à des molécules pelotonnées difficilement perméables au solvant. Il apparaît donc en comparant les deux valeurs obtenues pour ν que les molécules de gélatine de pH isoélectrique élevé sont plus pelotonnées et moins perméables au solvant que les molécules de gélatine de pH isoélectrique acide. Cet écart dans le degré de pelotonnement et de perméabilité peut provenir :

Soit de différences dans les encombrements stériques ;

Soit de différences dans les forces de liaison intramoléculaires.

Cette dernière hypothèse qui implique qu'en moyenne les forces d'attraction entre groupes correspondants sont plus élevées pour la gélatine de point isoélectrique 8,8 semble confirmée par le fait qu'à égalité de masse moléculaire (et même de viscosité intrinsèque) les gels obtenus avec les fractions de cette gélatine fondent à plus haute température.

Tous les résultats reportés ci-dessus ont été obtenus en étudiant des échantillons de gélatine aussi homogènes que possible préparés par des fractionnements successifs. Pour comparer les gélatines dont nous disposions avec celles de Scatchard et ses collaborateurs, nous avons effectué des mesures dans les mêmes conditions que ces auteurs sur les gélatines non fractionnées.

Les résultats de ces mesures sont rassemblés dans le tableau IV et sur la figure II. Sur cette figure, on a également reporté (points noirs) les valeurs déterminées par Scatchard.

Tableau IV

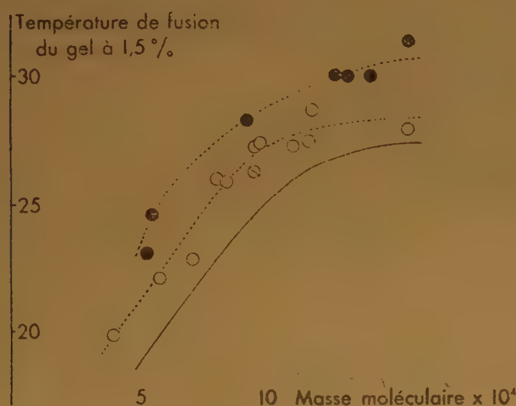
Désignation de la gélatine	Masse moléculaire moyenne numérique	Viscosité intrinsèque 0,15 M Cl Na, pH = 7,0 t = 55°
F 74	65.000	0,565
I	46.000	0,505
III	35.000	0,490
IV	50.000	0,590
V	60.000	0,410
VI	72.000	0,750
VII	86.000	0,615
VIII	18.000	0,260

La dispersion des points sur la figure II montre que, même en exceptant la gélatine III de pH isoélectrique élevé, il n'existe pas de fonction définie reliant la viscosité intrinsèque à la masse moléculaire moyenne des gélatines non fractionnées.

Les écarts observés, nettement supérieurs aux erreurs expérimentales, doivent être dus tout au moins partiellement à des différences de répartition des masses moléculaires autour de la valeur moyenne. Cette hypothèse est appuyée par la comparaison des

résultats correspondant aux gélatines F 74 et I qui avaient conduit à des résultats très voisins (sinon identiques) lors de l'étude des fractions homogènes.

Dans ces conditions, il semble que la relation linéaire obtenue par Scatchard et ses collaborateurs doit être attribuable au fait que ces auteurs ont travaillé sur des échantillons à différents degrés d'hydrolyse, mais provenant tous d'une même gélatine et ayant par suite des courbes de répartition et des structures comparables.



TEMPÉRATURE DE FUSION DU GEL EN FONCTION DE LA MASSE MOLÉCULAIRE

Gélatines fractionnées
Mesures faites au pH isoélectrique

○ Fractions de la gélatine I
● Fractions de la gélatine II

La courbe, en trait plein, correspond à la gélatine Eastman Kodak F. 74

Figure III

Température de fusion des gels.

Les températures de fusion des gels de gélatine ont été déterminées selon la technique décrite dans un mémoire précédent (²). Le tableau V ci-dessous résume les différents résultats obtenus avec les gélatines I et II et leurs fractions. Ces valeurs ont été reportées sur la figure III où l'on a également tracé en trait plein la courbe obtenue avec la gélatine F 74 afin de pouvoir comparer les résultats correspondant aux trois gélatines étudiées.

On constate en comparant les courbes de la figure III qu'à masses moléculaires égales les trois gélatines ne donnent pas des gels fondant à la même température.

Pour les trois gélatines, la température de fusion augmente avec la masse moléculaire et semble

Tableau V

	Désignation de la fraction	M	Tf.
Gélatine I	T 3.200	40.000	19,9°
	T 3.100	58.000	22,2°
	T 220 (*)	71.000	22,8°
	R 3.200	80.000	26,1°
	T 120	84.000	26,0°
	T 210	95.000	26,4°
	T 1.120 (*)	95.000	27,4°
	R 220 (*)	97.000	27,5°
	T 110	110.000	27,4°
	R 31.200 (*)	116.000	27,6°
	T 1.110 (*)	117.000	29,0°
Points blancs sur la figure III	R 3.100	155.000	28,1°
Gélatine II	N 5.000	53.000	23,2°
	L 3.200	55.000	24,7°
	N 300 (*)	92.000	27,4°
	L 211 (*)	126.000	30,2°
	L 1.112	131.000	30,2°
	L 210	140.000	30,2°
	L 1.111	155.000	31,6°
Points noirs sur la figure III			

tendre vers une limite caractéristique de la gélatine. Il est intéressant de constater que les trois courbes ont sensiblement la même allure et qu'elles peuvent être toutes les trois représentées par une équation empirique du type

$$T_f = A - \frac{B}{M^a}$$

En remplaçant les lettres par leurs valeurs respectives pour chacune des gélatines, on obtient :

Gélatine F 74 $T_1 = 28,4 - \frac{4,36\ 10^9}{M^{1,83}}$

Gélatine I $T_f = 30,0 - \frac{7,95\ 10^9}{M^{1,89}}$

Gélatine II $T_f = 33,0 - \frac{5,13\ 10^7}{M^{1,42}}$

La différence entre la gélatine II et les gélatines F 74 et I semble normale puisque l'étude de la variation de la viscosité intrinsèque en fonction de la masse moléculaire a montré que la gélatine II suivait une loi différente des deux autres. Plus surprenant

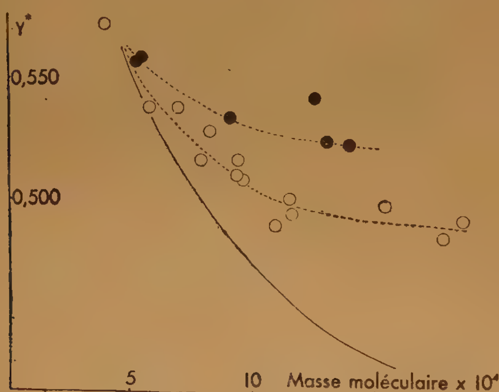
(*) Masse moléculaire déterminée par viscométrie d'après la courbe d'étalonnage ci-dessus.

est l'écart entre les gélatines I et F 74 qui, d'après leurs viscosités intrinsèques paraissaient très voisines.

Cette différence de comportement que l'on retrouvera lors de l'étude de la précipitation de la gélatine par addition d'alcool est probablement due à des différences de structure ou de composition, celles-ci cependant seraient trop faibles pour être décelables par viscosimétrie. On doit cependant remarquer que dans les formules correspondant aux gélatines I et F 74 la masse moléculaire est affectée du même exposant.

Comparaison des gélatines d'après leur indice de précipitation par l'alcool.

L'étude de la précipitation d'une substance macromoléculaire en solution par addition d'un non-solvant est une méthode rapide susceptible de fournir des renseignements intéressants sur le soluté et en particulier sur la solvatation de ses différents groupes. La quantité de précipitant à ajouter dépend entre autres choses des caractéristiques chimiques de la macromolécule en solution et par suite lorsque celle-ci porte des groupes ionisables, l'allure de la précipitation varie avec la force ionique et le pH de la solution.



POINT DE TROUBLE EN FONCTION DE LA MASSE MOLÉCULAIRE

Gélatines fractionnées
Mesures faites au pH isoélectrique
○ Fractions de la gélatine I
● Fractions de la gélatine II

La courbe, en trait plein, correspond à la gélatine Eastman-Kodak F. 74

Figure IV

Dans la seconde partie de ce travail ([2]), nous avions montré que dans le cas des fractions obtenues à partir de la gélatine F 74, il existe une relation définie entre la quantité d'alcool éthylique absolu à ajouter à 100 cc d'une solution isoélectrique à 1 % et la masse moléculaire M. En changeant les notations et en désignant par γ^* la concentration relative du précipitant au moment de l'apparition du trouble, on peut relier la précipitabilité à la masse moléculaire par la formule empirique suivante :

$$\gamma^* = 0{,}367 + \frac{1{,}04\ 10^4}{M}$$

formule dérivée de celle de Schulz.

Ces mesures furent étendues aux gélatines I et II et les résultats sont réunis dans le tableau VI et sur la figure IV.

Tableau VI

	Désignation de la fraction	M	Indice de la précipitation par l'alcool	γ*
Gélatine I	T 3.200	40.000	134	0,572
	T 3.100	58.000	116	0,537
	T 220 (*)	71.000	117	0,539
	R 3.200	80.000	107	0,516
	T 120	84.000	112	0,530
	T 210	95.000	107	0,516
	T 1.120 (*)	95.000	105	0,510
	R 220 (*)	97.000	104	0,508
	T 110	110.000	95	0,487
	R 31.200 (*)	116.000	100	0,500
	T 1.110 (*)	117.000	97	0,494
Point blanc	R 3.100	155.000	98	0,497
sur la fig. IV	R 210 (*)	178.000	94	0,484
	R 130 (*)	186.000	96	0,491
Gélatine II	N 5.000	58.000	125	0,556
	L 3.200	55.000	126	0,558
	N 300 (*)	92.000	114	0,533
	L 211 (*)	126.000	118	0,543
	L 1.112	131.000	110	0,523
Point noir sur	L 210	140.000	109	0,522
la figure IV	L 1.111	155.000	84	0,457
	Gélatine II (*)	102.000	109	0,522

L'étude comparative de ces résultats confirme les différences observées lors de la détermination des températures de fusion. Cependant, il faut noter que si à masses moléculaires égales, la quantité d'alcool nécessaire pour obtenir un début de précipitation dépend de la nature de la gélatine en solution, les écarts décroissent avec la masse moléculaire, tout au moins dans l'intervalle de masse moléculaire étudié. Autrement dit, il semble que les diverses gélatines en

(*) Masse moléculaire déterminée par viscosimétrie.

se dégradant donnent naissance à des molécules dont la structure et la composition sont d'autant plus voisines que leurs masses sont plus faibles. Ce point important sera discuté ultérieurement.

Analogiquement à la F 74, les gélatines I et II vérifient, aux erreurs expérimentales près, la loi de SCHULZ et l'on a :

Gélatine I $\gamma^* = 0,466 + \frac{4,15\ 10^3}{M}$

Gélatine II $\gamma^* = 0,508 + \frac{2,15\ 10^3}{M}$

Il est à remarquer que pour les trois gélatines étudiées, l'influence de la masse moléculaire sur la quantité d'alcool nécessaire pour faire apparaître un trouble persistant, est d'autant plus faible que la gélatine supporte plus d'alcool.

Les résultats obtenus avec les gélatines non fractionnées sont extrêmement dispersés et impossibles à relier aux valeurs des masses moléculaires moyennes. Cette constatation n'a d'ailleurs rien de surprenant puisqu'il vient d'être montré que l'origine de la gélatine est un des facteurs qui déterminent son aptitude à la précipitation par l'alcool.

Discussion et conclusions.

Deux observations importantes peuvent être déduites de la comparaison de tous ces résultats.

1°) Chaque fois que l'on a considéré une série d'échantillons homogènes ayant tous la même provenance et ne différant que par la masse moléculaire, il fut possible pour toutes les propriétés étudiées (viscosité intrinsèque, température de fusion des gels, point de trouble) d'établir une relation entre la valeur de la caractéristique mesurée, et la masse moléculaire. Des résultats analogues avaient d'ailleurs déjà été signalés par SCATCHARD, ONCLEY, WILLIAMS et BROWN (4) et par FERRY (9) qui ont montré respectivement que la viscosité intrinsèque et la rigidité d'échantillons obtenus par dégradation plus ou moins poussée d'une même gélatine sont fonction de la masse moléculaire moyenne numérique.

2°) Mais les relations établies pour une gélatine ne sont valables que pour la gélatine étudiée et les différences qui existent entre deux gélatines sont généralement nettement supérieures aux erreurs expérimentales. Les mesures effectuées sur les gélatines F 74, I et II ayant porté sur des échantillons aussi homogènes que possible, on ne peut imputer les différences observées à des anomalies de répartition des masses moléculaires. Comme d'autre part ces gélatines ont été déminéralisées avec soin et que leur teneur en sels minéraux est extrêmement faible (inférieure à 0,02 %), il est peu probable que les différences observées soient dues à l'action d'une impureté minérale. Par suite, on est conduit à admettre que la structure d'une gélatine dépend, tout au moins partiellement, de l'origine de cette matière et des traitements subis.

La multiplicité des structures explique la dispersion des résultats correspondant aux gélatines non fractionnées (figure II) puisque pour ces mesures nous avions utilisé des gélatines d'origines variées et ayant subi des traitements divers. De plus, aux écarts provenant des différences de structure devaient s'ajouter ceux dus aux variations des courbes de répartition moléculaire. On doit rapprocher de cette observation celle faite par FERRY (9) qui, en déterminant la rigidité de gels préparés à partir de diverses gélatines, avait obtenu des résultats dispersés et sans relation directe avec la masse moléculaire.

Des gélatines d'origines différentes n'ayant pas la même constitution, on ne peut considérer que la composition moyenne et préciser les limites de variation autour de cette moyenne. A ce sujet, il est curieux de constater que les analyses élémentaires effectuées sur des gélatines d'origines très diverses [BOGUE (10)] et celles que nous avons faites sur les gélatines F 74, I et II ont donné des résultats assez voisins. Par conséquent, il semble que des variations relativement faibles des teneurs en les amino-acides constitutifs doivent être à l'origine des différences de propriétés observées. Une attention toute spéciale doit être portée à l'arginine dont le rôle important dans la gélification a été montré par P. GRABAR et J. MOREL (11).

Cependant si les propriétés d'une gélatine dépendent de l'origine et des traitements subis, il est intéressant de noter que les équations établies pour les trois gélatines fractionnées que nous avons étudiées, sont formellement identiques, seuls les paramètres qui interviennent dans ces relations dépendent de la nature de la gélatine. Cette remarque est d'autant plus importante que les gélatines étudiées avaient été choisies de façon à être aussi différentes que possible.

Ces quelques considérations mettent nettement en évidence le fait que l'on désigne sous le nom générique de « gélatines » des substances qui ont des compositions voisines, mais non identiques et des propriétés qui dépendent des détails de préparation.

J. POURADIER et A.-M. VENET.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. Pouradier et M[lle] A.-M. Venet. — *J. Chim. Phys.*, 47, p. 11 (1950).

(2) J. Pouradier et M[lle] A.-M. Venet. — *J. Chim. Phys.*, 47, p. 391 (1950).

(3) J. Pouradier, M[me] J. Roman et M[lle] A.-M. Venet. — *J. Chim. Phys.*, 47, p. 887 (1950).

(4) G. Scatchard, J.-L. Oncley, J.-W. Williams et E.-A. Brown. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, p. 1980 (1944).

(5) A.-G. Ward. — *Research*, 4, p. 119 (1951).

(6) M.-L. Huggins. — *J. Phys. Chem.*, 42, p. 911 (1938).

(7) M.-L. Huggins. — *J. Phys. Chem.*, 43, p. 439 (1939).

(8) P. Debye. — *J. Chem. Phys.*, 14, p. 636 (1946).

(9) J.-D. Ferry. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, p. 2244 (1948).

(10) R.-H. Bogue. — *The Chemistry and Technology of Gelatin and Glue*, New-York (1922), p. 50.

(11) P. Grabar et M[lle] J. Morel. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 32, p. 643 (1950).

QUELQUES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DE L'ARGENT COLLOIDAL INDUSTRIEL

par R. BEDOS
Faculté des Sciences de Marseille.
Laboratoire de Physique M. P. C.

Manuscrit reçu le 20-11-51

RÉSUMÉ

Pour étudier le comportement d'un sol d'argent soumis à un champ alternatif de fréquence variable, on a déterminé par une méthode simple le module et l'argument de l'impédance complexe d'une cellule de mesure contenant le sol d'Argent. Ce n'est que dans certaines conditions de concentration et dans une certaine gamme de fréquence que l'on peut schématiser la cellule de mesure contenant le colloïde étudié par un condensateur et une résistance en parallèle. Le colloïde est alors caractérisé par deux paramètres constants en fonction de la fréquence, son pouvoir inducteur spécifique et sa conductivité. Dans les autres cas, les paramètres ainsi définis varient en fonction de la fréquence : il y a dispersion et on se trouve vraisemblablement en présence de l'effet MAXWELL-WAGNER. La recherche de paramètres supplémentaires constants nécessaires pour définir le colloïde dans cette zone de dispersion est le point de départ d'une nouvelle série d'expériences.

INTRODUCTION

La nature complexe des solutions colloïdales rend intéressante l'étude directe de leurs propriétés diélectriques, car on ne peut espérer déduire d'une façon simple ces propriétés de celles des constituants.

L'influence de l'hétérogénéité d'un milieu diélectrique a été notamment étudiée par MAXWELL et WAGNER (1-2), ce dernier a proposé un modèle théorique qui permet de prévoir le phénomène connu sous le nom d'effet MAXWELL-WAGNER. Pour un colloïde métallique, il est possible que la nature et la dimension finie des particules entraînent éventuellement à côté de l'effet précédent l'existence de fréquences privilégiées liées aux propriétés géométriques ou physiques de la particule colloïdale.

On a étudié un hydrosol d'argent en l'utilisant comme diélectrique d'un condensateur. On a caractérisé ce colloïde par l'impédance complexe du condensateur lorsqu'il est soumis à un champ alternatif de fréquence variable et déterminé le module et l'argument de cette impédance.

MÉTHODE ET SCHÉMA DE MONTAGE

La détermination du module a été faite par comparaison avec une résistance pure. La seule difficulté est la mesure de l'argument.

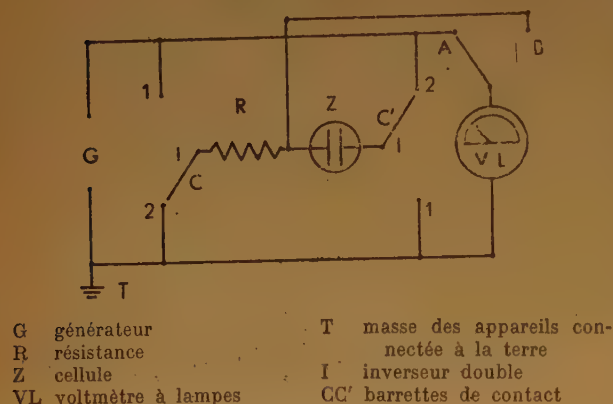
On a utilisé la méthode classique dite de la « résultante » (3). Comme on le sait, dans cette méthode, on calcule la différence de phase qui existe entre deux tensions à partir de la mesure de ces deux tensions et de leur somme vectorielle. L'avantage de cette méthode est d'être simple, elle peut de plus, être utilisée jusqu'à des fréquences très basses. Le montage suivant a été employé :

La cellule de mesure qui contient le sol d'argent à étudier est constituée par un bécher dans lequel plongent deux électrodes parallèles en argent fin. Le condensateur ainsi formé a une capacité de l'ordre du μμ F lorsque le bécher est plein d'air. Cette cellule est montée en série avec une résistance en carbone aggloméré d'environ 400 ohms, ne présentant pratiquement pas de self-induction ni de capacité dans la gamme des fréquences explorées. Elle a été choisie de façon que l'on puisse admettre que sa valeur reste constante dans le temps.

L'ensemble (résistance, cellule de mesure) est connecté d'une part à un générateur de fréquence variable et, d'autre part, à un voltmètre à lampes. L'entrée du voltmètre à lampes comporte deux bornes que l'on ne peut intervertir, l'une d'elles, étant en effet reliée à la masse de l'appareil, doit toujours être branchée à la masse du circuit fournissant la tension à mesurer ; l'autre, que nous appellerons la « tête » est reliée à la capacité de détection, et doit être branchée au point dont on veut connaître le

(1) Cl. MAXWELL. *Treatise on Electricity and Magnetism.*
(2) K.-W. WAGNER. *Ann. Phys.*, **40**, 817 (1913).
(3) FROMY. *Mesures en radiotechnique.* Dunod, Paris.

potentiel par rapport à cette masse. C'est ce qui explique, comme on va le voir, le schéma de montage représenté figure 1.



G générateur
R résistance
Z cellule
VL voltmètre à lampes
T masse des appareils connectée à la terre
I inverseur double
CC' barrettes de contact

Figure 1

MESURES

Pour chaque fréquence, la « tête » du voltmètre à lampes, étant en B et l'inverseur I dans la position (1), on règle le générateur de façon à obtenir une tension déterminée V_Z aux bornes de la cellule de mesure (0,5 ou 1 volt selon le cas). La manœuvre de l'inverseur I de (1) en (2) permet ensuite, tout en respectant la condition énoncée au paragraphe précédent, de mesurer la tension V_R aux bornes de la résistance R. Les deux barettes de contact C et C' de l'inverseur I permettent en effet de maintenir l'une des bornes de la résistance R ou de la cellule Z à la masse générale du circuit T.

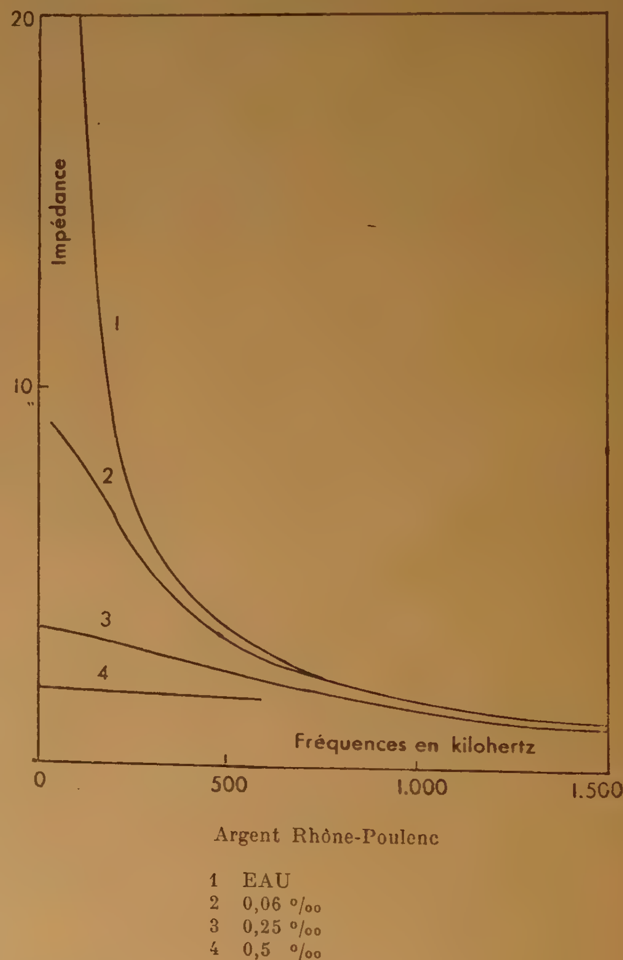
Enfin, en plaçant en A la « tête » du voltmètre à lampes on mesure la tension V aux bornes de l'ensemble résistance-cellule, c'est-à-dire la somme vectorielle des deux tensions précédentes.

On s'est assuré que pour la mesure de la tension V (tête en A) l'inverseur I pouvait se trouver indifféremment dans la position (1) ou la position (2). Dans ces conditions, la tension V reste bien la même au cours des déterminations de V_R ou de V_Z.

La résistance R étant constante, l'intensité efficace I du courant qui traverse la cellule est proportionnelle à V_R. De plus, comme on maintient constante la tension V_Z aux bornes de la cellule, l'impédance de celle-ci sera représentée à un coefficient près par $1/V_R$.

A condition que les tensions mesurées soient sinusoïdales, on peut alors déterminer, pour chaque fréquence, graphiquement ou par le calcul, la valeur de l'angle de phase φ qui existe entre la tension aux bornes de la résistance et la tension aux bornes de la cellule, c'est-à-dire le déphasage entre le courant et la tension aux bornes de la cellule. Dans le cas contraire, c'est-à-dire si les tensions mesurées ne sont pas sinusoïdales (cas où la cellule se comporterait comme un élément non linéaire), il n'est plus possible de définir un angle de phase. On a donc en premier lieu vérifié que les tensions V_R et V_Z se comparaient favorablement avec l'onde émise par le générateur (distorsion maximum 1 %) ; elles pouvaient donc être considérées comme sinusoïdales.

Les mesures ont porté sur les deux colloïdes suivants : Argent colloïdal soluble préparé par les usines Rhône-Poulenc et Electrargol pharmaceutique, ces deux colloïdes ayant l'avantage d'être faciles à trouver à cause de leur origine industrielle. Cette origine implique d'ailleurs la permanence des conditions de fabrication et la réalisation d'une bonne conservation. Ce dernier point laisse supposer une



Argent Rhône-Poulenc

1 EAU
2 0,06 ‰
3 0,25 ‰
4 0,5 ‰

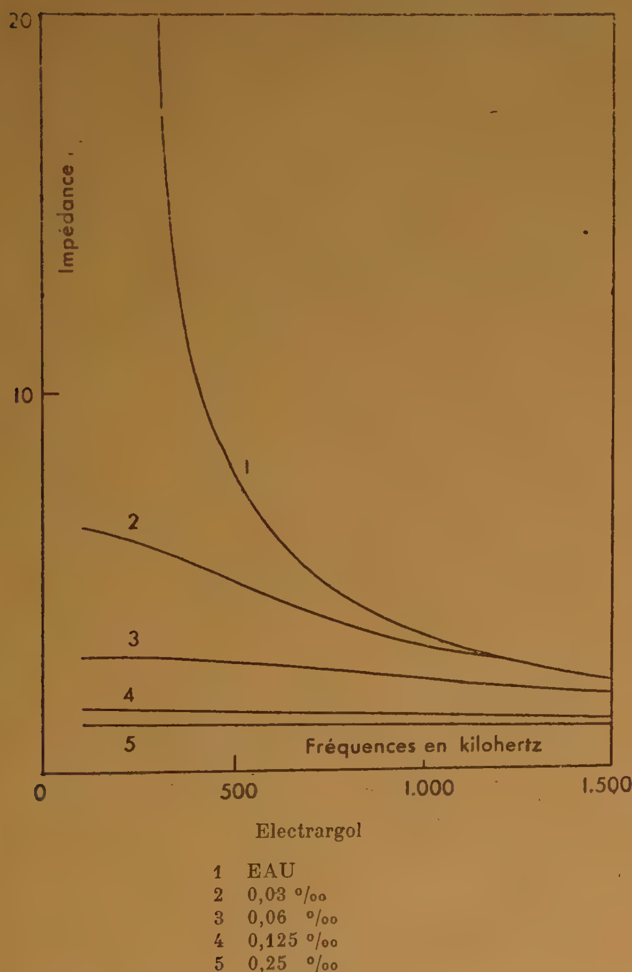
Figure 2

concentration importante en colloïde protecteur (généralement sous forme de sol de gélatine). La nature des produits utilisés n'est pas, de ce fait, suffisamment déterminée pour que l'on puisse utiliser les nombres donnés par les mesures à des calculs théoriques. On a donc indiqué les résultats sous forme de courbes.

RÉSULTATS

1. — *Impédance de la cellule aux fréquences élevées (100-1.500 kilohertz).*

Les résultats obtenus avec l'Argent colloïdal Rhône-Poulenc sont représentés par les courbes de la figure 2 ; les résultats obtenus avec l'Electrargol pharmaceutique par les courbes de la figure 3. Pour ces courbes, on a porté dans les deux cas en abscisses les fréquences en kilohertz et en ordonnées des nombres proportionnels à l'impédance Z de la cellule utilisée, pour diverses concentrations des colloïdes (toutes les concentrations étant exprimées en grammes de colloïde par grammes de solution).



Electrargol

1 EAU
2 0,03 °/₀₀
3 0,06 °/₀₀
4 0,125 °/₀₀
5 0,25 °/₀₀

Figure 3

Sur les deux graphiques, on a tracé, de plus, la courbe représentative de l'impédance que présente la cellule lorsqu'elle contient un échantillon de l'eau qui a servi à faire des dilutions. J'ai vérifié que la variation de cette impédance en fonction de la fréquence donne bien un pouvoir inducteur spécifique constant pour l'eau dans tout le domaine de fréquences étudié, à la seule condition de faire intervenir simultanément sa conductibilité. Cette vérification se fait à la précision des mesures aussi bien pour la cellule utilisée avec l'Electrargol que pour celle utilisée avec l'Argent Rhône-Poulenc.

Bien que les mesures soient faites sous des tensions différentes, 1 volt pour l'Argent Rhône-Poulenc et 0,5 volt pour l'Electrargol, leur comparaison est intéressante. On constate, en effet, que :

1°) A une fréquence donnée, l'impédance est d'autant plus grande pour un même colloïde que la concentration est plus faible.

2°) Pour une concentration donnée cette impédance décroît lorsque la fréquence augmente et tend à devenir constante aux basses fréquences.

3°) Pour les fortes concentrations, l'impédance varie très peu avec la fréquence.

4°) Pour une même concentration et une même fréquence, l'Electrargol présente une impédance plus faible que l'Argent colloïdal Rhône-Poulenc.

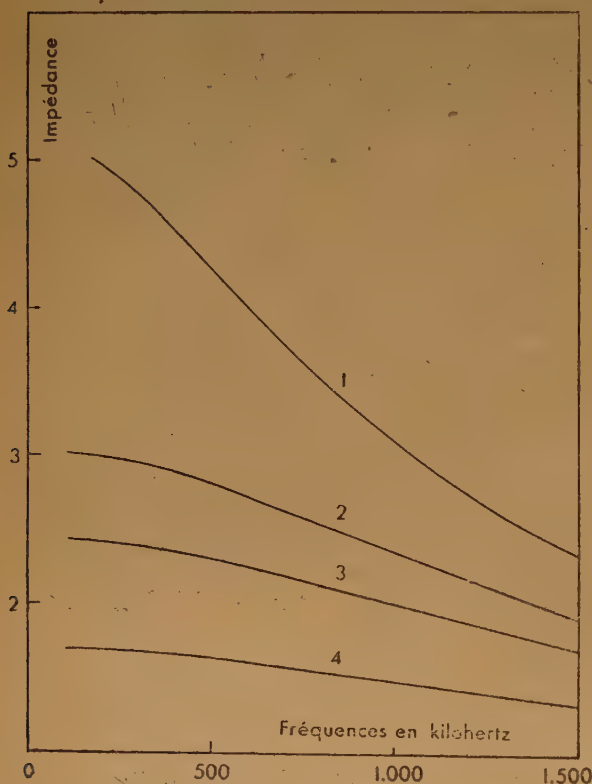
5°) Enfin, pour les faibles concentrations et à partir d'une fréquence assez élevée, l'impédance du colloïde est la même que celle de l'eau qui a servi à faire les dilutions.

Pour voir quelle pouvait être l'influence du colloïde protecteur sur l'impédance, des mesures ont été faites sur de l'Electrargol auquel on a ajouté un sol de gélatine de concentration croissante, tout en maintenant à 0,06 °/₀₀ la concentration en argent de la solution complexe, ainsi que sur un hydrosol de gélatine à 1 °/₀₀ servant de terme de comparaison.

Les résultats obtenus pour l'impédance dans ces conditions sont indiqués par les courbes de la figure 4, pour lesquelles on a adopté en ordonnées une échelle différente des précédentes. On constate que l'addition de cet hydrosol de gélatine n'influe pas sur l'allure générale du phénomène, mais le modifie dans sa grandeur. Les résultats actuels ne permettent pas toutefois de déterminer si cette modification est due à un accroissement de la viscosité du milieu ou à la formation d'un autre colloïde complexe ; ces deux effets sont vraisemblablement possibles.

2. — *Impédance aux basses fréquences (inférieures à 100 kilohertz).*

Toutes les mesures précédentes ont été faites dans la gamme des fréquences allant de 100 à 1.500 kilohertz. Il était intéressant de les poursuivre pour des fréquences inférieures. Des essais faits avec le montage précédemment utilisé n'ont pas été concluants, le courant traversant la cellule diminuant avec la fréquence, il devenait en effet impossible de faire une lecture convenable de la tension V_R aux bornes de la résistance.



Action de la Gélatine

1 Gélatine 1 °/₀₀
2 Electrargol 0,06 °/₀₀
3 Electrargol + Gélatine 0,25 °/₀₀
4 Electrargol + Gélatine 1 °/₀₀

Figure 4

On a alors porté la valeur de la résistance R à 3.000 ohms environ, et repris les mesures sur des sols de faible concentration d'Argent Rhône-Poulenc. Les résultats obtenus confirment le fait que, quelle que soit la concentration, il existe toujours pour des fréquences assez basses une zone dans laquelle l'impédance de la cellule devient constante.

En résumé, l'impédance d'un condensateur, ayant comme diélectrique une solution d'Argent colloïdal, augmente à partir des hautes fréquences lorsque la fréquence diminue. Elle devient constante à partir d'une fréquence suffisamment basse, la longueur du palier de la courbe représentative dépendant d'ailleurs de la concentration du sol. De plus, l'impédance est d'autant plus faible que la concentration du sol est plus forte. Enfin, pour les fortes concentrations, l'impédance ne varie presque plus avec la fréquence.

3. — *Déphasage entre le courant qui traverse la cellule de mesure et la tension à ses bornes.*

a) Angle de phase. — Ainsi qu'on l'a indiqué précédemment, on peut obtenir ce déphasage soit par le calcul, soit graphiquement. On a utilisé le procédé graphique. La construction de Fresnel a été réalisée au moyen d'un dispositif mécanique simple qui donne directement l'angle de phase. Si on trace en fonction de la fréquence et des concentrations les courbes représentatives du déphasage entre le courant qui traverse la cellule et la tension à ses bornes, on constate que ces courbes présentent pour la plupart un point d'inflexion dont l'abscisse varie d'un colloïde à l'autre et pour un même colloïde avec la concentration. De plus, aux fortes concentrations, le déphasage varie très peu avec la fréquence. L'adjonction de la gélatine conduit, en ce qui concerne l'angle de phase, à des résultats semblables à ceux obtenus pour l'impédance : l'allure générale du phénomène est respectée, mais il est modifié dans sa grandeur.

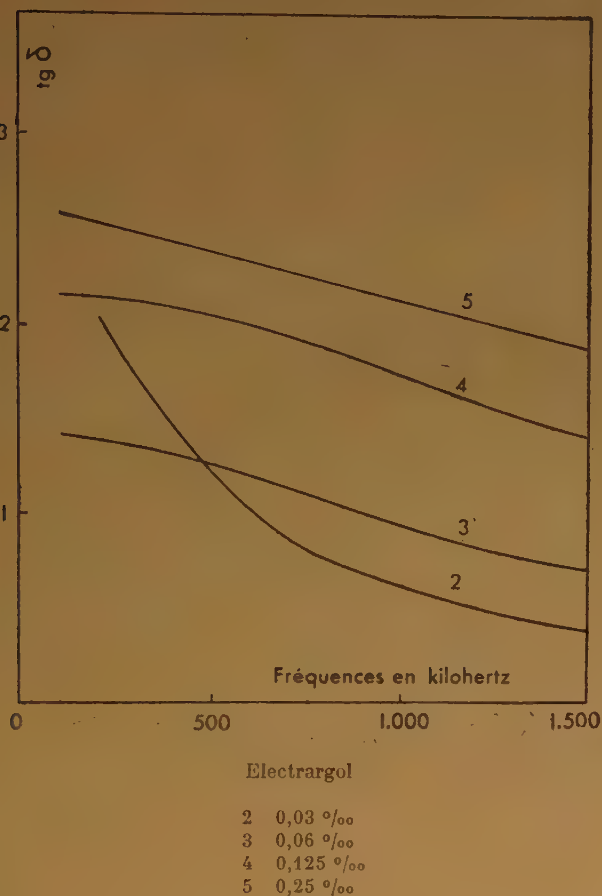
b) Pertes. — On symbolise habituellement les pertes d'un condensateur imparfait par la tangente trigonométrique du complément δ de l'angle de phase φ. On a représenté graphiquement, figure 5, dans le cas de l'Electrargol tg δ en fonction de la fréquence et de la concentration du colloïde.

4. — *Partie réelle et partie imaginaire de l'impédance.*

Comme tout conducteur qui provoque un déphasage entre la tension à ses bornes et le courant qui le traverse, l'impédance étudiée peut être représentée par un nombre complexe. A partir des résultats précédents, on a calculé la partie réelle A et la partie imaginaire B de ce nombre complexe.

Bien que l'on ignore le sens physique des quantités A et B, on peut néanmoins constater, lorsque l'on construit leurs courbes représentatives, que ces grandeurs varient, en général, avec la fréquence et tenter d'interpréter ce résultat en imaginant un

schéma permettant de représenter les propriétés des colloïdes étudiés.



Electrargol

2 0,03 °/₀₀
3 0,06 °/₀₀
4 0,125 °/₀₀
5 0,25 °/₀₀

Figure 5

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Traduire les propriétés d'un circuit par un schéma simple qui lui soit équivalent du point de vue des grandeurs mesurées, revient à localiser en des éléments distincts du schéma les propriétés fondamentales du circuit étudié. Dans le montage utilisé, il existe, par construction, un effet de capacité, il est donc naturel d'essayer de l'assimiler à un condensateur imparfait. Pour schématiser un tel condensateur, on localise l'effet de capacité dans un condensateur parfait et les pertes dans une résistance purement ohmique. On peut ainsi essayer d'assimiler la cellule de mesure à un condensateur shunté par une résistance en parallèle.

Pour juger de la validité de cette interprétation, il est nécessaire de faire le calcul des paramètres qui se trouvent ainsi introduits et de voir s'ils sont indépendants de la fréquence. Il suffit pour cela d'identifier l'impédance complexe de la cellule et celle du circuit constitué par un condensateur C et une résistance R en parallèle. On obtient ainsi un système de deux équations à deux inconnues qui permet de calculer, pour chaque fréquence, deux nombres proportionnels, l'un au pouvoir inducteur spécifique ε du diélectrique contenu dans le condensateur C, l'autre à la résistance en parallèle R.

Pour de faibles concentrations et des fréquences assez élevées, l'assimilation à un condensateur shunté est possible. A titre d'exemple, on donne figure 6, les résultats obtenus de cette façon dans le cas particulier de l'Electrargol et pour une concentration de 0,03 °/₀₀. On a porté en abscisses, les fréquences en kilohertz et en ordonnées des nombres proportionnels à ε et à R. On peut remarquer que de 400 à 1.500 kilohertz (traits pleins), ε et R sont bien indépendants de la fréquence. On peut donc dans cette gamme de fréquence assimiler la cellule de mesure contenant de l'Electrargol à 0,03 °/₀₀ à un condensateur shunté par une résistance. Cette assimilation revient à admettre que la solution colloïdale étudiée

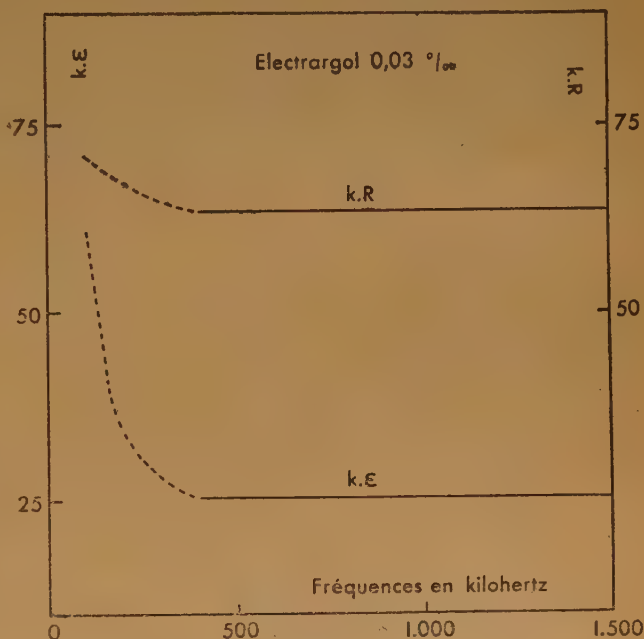


Figure 6

possède un pouvoir inducteur spécifique et une conductivité indépendants de la fréquence. On peut souligner que cette limite de 400 kilohertz est précisément l'abscisse du point d'inflexion de la courbe représentant la variation du déphasage en fonction

de la fréquence dans le cas de cette solution colloïdale. En deçà de 400 kilohertz, on peut encore calculer les valeurs de ε et de R (parties pointillées des courbes de la figure 6) ; comme on le voit les nombres ainsi trouvés ne sont plus constants. Aux concentrations plus élevées la gamme des fréquences pour lesquelles ε et R sont constants diminue d'ailleurs de plus en plus.

Pour pouvoir interpréter les faits expérimentaux dans le cas où l'assimilation à un condensateur shunté n'est pas possible (ε et R variables), on peut envisager l'une des deux hypothèses de départ suivantes :

1°) On peut continuer à utiliser le schéma du condensateur shunté, mais en considérant que le diélectrique du condensateur du schéma n'est plus un diélectrique parfait au-dessous d'une certaine fréquence. Cela revient à envisager une variation du pouvoir inducteur spécifique du colloïde et des pertes qu'il provoque. On peut alors se proposer de trouver les expressions de ces deux quantités à l'aide de paramètres supplémentaires constants c'est-à-dire de rechercher une formule de dispersion. L'introduction de tels paramètres est donc nécessaire, dans cette hypothèse, à la description des propriétés du colloïde.

2°) On peut essayer d'aller plus loin dans la compréhension du phénomène et imaginer qu'au-dessous d'une certaine fréquence, il faut envisager pour la cellule un schéma plus complexe comportant de nouveaux éléments, mais néanmoins équivalent au condensateur shunté pour les hautes fréquences (par suite de la décroissance de l'effet de certains de ces éléments lorsque la fréquence augmente). Là encore, l'introduction d'au moins un troisième paramètre indépendant de la fréquence est nécessaire pour caractériser le colloïde.

En résumé, l'étude précédente montre que, d'une part, aux fréquences assez élevées, les propriétés du colloïde ne dépendent que de deux constantes, son pouvoir inducteur spécifique et sa conductivité, mais que, d'autre part, pour décrire complètement ces propriétés aux fréquences plus basses, il est nécessaire d'adjoindre à ces deux constantes de nouvelles grandeurs. Autrement dit, pour la gamme des fréquences étudiées, on observe, à partir d'une fréquence suffisamment basse, une dispersion du pouvoir inducteur spécifique et de la conductivité, dispersion qui rapproche le phénomène observé de l'effet Maxwell-Wagner. Une nouvelle série de mesures est en cours pour déterminer les paramètres supplémentaires.

Ces recherches ont été faites grâce au C. N. R. S. qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude. Je remercie très chaleureusement M. le professeur Jausseran, qui m'a donné l'idée d'entreprendre ce travail, et M. Magat, maître de recherches, pour ses conseils au cours de la rédaction de cette étude.

M. R. Bedos,
Attaché de recherches du C.N.R.S.

MESURE DE TENSIONS DE VAPEUR PARTIELLES DES MÉLANGES NO^3H-H^2O A 20° C ET VÉRIFICATION DE L'ÉQUATION DE MARGULES-DUHEM

INTRODUCTION

Une tentative de vérification de l'équation de MARGULES-DUHEM a été faite par FORSYTHE et GIAUQUE (1) sur les tensions de vapeur partielles des mélanges d'acide nitrique et d'eau ; ils ont éliminé un certain nombre de résultats qui ne la vérifiaient pas et ont retenu, pour l'acide nitrique étendu, ceux de BURDICK et FREED (2), pour l'acide nitrique concentré ceux de WILSON et MILES (3) ; FORSYTHE et GIAUQUE ont vérifié l'équation de MARGULES-DUHEM en calculant la tension de vapeur la plus faible de la tension de vapeur la plus forte qui est la plus sûre.

Nous avons entrepris les mêmes mesures avec nos propres méthodes (4). La vérification de l'équation de DUHEM a été faite ensuite d'une manière symétrique en déduisant des mesures une fonction unique qui permet de calculer les courbes de tension de vapeur des deux composants. On verra que les points expérimentaux et les courbes calculées concordent d'une façon satisfaisante pour toutes les concentrations.

On trouvera dans la figure 1 ci-après la comparaison des résultats expérimentaux de WILSON et MILES et des nôtres ; nous n'avons pas fait figurer les résultats de BURDICK et FREED car leurs expériences n'ont pas été effectuées à la même température.

1re Partie. — MESURE DES TENSIONS DE VAPEUR PARTIELLES DES MÉLANGES NO_3H-H_2O A 20° C

par M. R. VANDONI et Mme M. LAUDY

Manuscrit reçu le 22-11-51

RÉSUMÉ

Cette étude qui fait suite aux essais à 0°, précédemment publiés, est orientée vers la détermination exacte des faibles tensions de vapeur d'eau (ordre du millimètre et en-dessous). Elle présente des difficultés plus grandes et a nécessité des conditions de technique plus serrées, en particulier, le recours à l'établissement de courbes de compositions réciproques, vapeur-liquide. Certains dispositifs employés sont nouveaux. La méthode utilisée consiste à conjuguer le procédé dynamique et le procédé statique.

Nous nous sommes proposé de déterminer les tensions de vapeurs de l'acide nitrique et de l'eau de façon que les valeurs obtenues soient aussi rigoureuses que possible jusqu'aux très faibles valeurs, aussi bien de l'acide nitrique que de l'eau. La difficulté réside dans la mesure de l'eau pour les petites valeurs de l'ordre du millimètre et au-dessous, parce qu'elles sont obtenues par différence entre le poids du condensat et le titrage d'acide nitrique (de l'ordre de 99 à 100 %) et que leur estimation devient très sensible à des écarts de l'ordre de quelques milligrammes. Nous avons mis en œuvre notre méthode des essais statiques et des essais dynamiques combinés (7), mais dans cette région elle se révélait insuffisante : pour un accord satisfaisant entre la tension de vapeur statique (6) et la somme des deux tensions partielles (NO^3H et H^2O) (4) la tension de l'eau pourrait varier du simple au triple (par exemple de 0 mm 3 à 0 mm 9). Pour cette raison, après une première série de mesures dans toute l'étendue des concentrations, on a tracé les courbes des compositions moléculaires des vapeurs en fonction des compositions moléculaires du liquide ; les écarts se révélant d'une façon sensiblement plus apparente que pour les tensions en raison de la continuité de la variation ; en outre on a forcé la signification par l'emploi d'une échelle agrandie cinq fois dans la région riche en acide nitrique. Cette première figuration donne une indication sur les éliminations qui s'imposent. Puis on procède aux compléments néces-

saires en répétant, s'il y a lieu, les essais correspondant aux régions de composition où l'on observerait des irrégularités. De cette façon la représentation graphique de la composition des vapeurs étant satisfaisante (en particulier on observe que l'azéo indiqué par l'intersection des courbes avec les diagonales correspond à la concentration connue approximativement 4/10), si en outre les tensions partielles NO^3H et H^2O, calculées au moyen des valeurs de composition ainsi contrôlées coïncident avec la tension statique, on aura atteint une très bonne précision.

Tableau des résultats

Composition du mélange NO^3H %		statique	tensions partielles		Statique sur condensat	Composition des vapeurs			
						pondérale		moléculaire	
poids	mol.		H_2O	NO^3H		H_2O	NO^3H	H_2O	NO^3H
5,0	1,5	16,38				100	0	100	0
5,25	1,56		16,73						
5,4	1,6	16,0							
10,20	3,0	16,10							
	»	16,15							
»	»	16,08							
10,4	3,2	15,4							
13,10	4,0	16,15							
»	»	15,8							
»	»	16,0							
14,6	4,65	14,9							
14,65	4,67	14,8							
20,33	6,79	14,4							
20,97	7,06	14,2	14,1						
27,5	9,78		12,89						
27,55	9,82	12,50							
29,4	10,6	12,9							
30,47	11,12	12,6	12,38			100	0	100	0
31,7	11,7	12,1							
40,07	16,04	10,2	10,14	0,07		97,5	2,5	99,3	0,7
40,65	16,36	10,1	9,83	0,07		97,4	2,6	99,2	0,80
45,97	19,55		7,9	0,16		93,7	6,3	98,2	1,8
50,07	22,27		6,93	0,26		88,4	11,6	96,4	3,6
50,45	22,53	7,4	7,03	0,26		88,4	11,6	96,4	3,6
54,82	25,74		5,96	0,48		78,2	21,8	92,6	7,4
58,33	28,56		5,08	0,72		66,8	33,2	87,5	12,5
60,35	30,32	5,6							
60,80	30,60	5,4	4,32	0,90		58,1	41,9	82,9	17,1
69,7	39,5	5,8							
70,63	40,73	5,7	2,47	2,87		19,9	80,1	46,5	53,5
74	44,8		1,8	4,96		9,0	91,0	26,5	73,5
74,4	45,4		1,94	4,86		10,0	90,0	28,5	71,5
79,45	52,3	11,2			43,4				
79,9	53,16	_11				1,95	98,05	6,5	93,5
80,34	53,86		0,7	9,4	45,1	2,12	97,88	7,04	92,96
85,0	61,8	19,5				0,73	99,27	2,5	97,5
85,45	62,6	20,9							
86,6	64,5	21,7							
90,0	72,08		0,22	27,32		0,23	99,77	0,79	99,2
90,14	72,3	27,0	0,00	26,4		0,00	100,00	0,00	100,00
90,2	72,4	26,9							
93,45	80,2		»	3,9					
95,5	86,1	38,8							
100	100	46,6							
»	»	46,0							
»	»	46,1							
»	»	46,4							

Malgré les difficultés de l'analyse acidimétrique, afférentes au domaine signalé ci-dessus, difficultés que d'ailleurs on peut réduire de façon notable en pesant la liqueur titrée et en augmentant l'importance du condensat (2 gr environ), on observe très nettement que les écarts constatés sur l'eau ne sont pas imputables à ces analyses car l'estimation de l'acide nitrique reste exacte tandis que l'eau est toujours majorée. Il ressort de cette constatation que la cause de ces écarts réside dans une introduction accidentelle d'eau provenant de l'humidité adsorbée sur la verrerie ou condensée par le froid, malgré toutes les précautions prises à cet égard. Pour cette raison des tentatives d'évaluation directe de la proportion d'eau dans le condensat par la méthode Fischer n'ont pas été retenues ; le repérage de la composition de ce condensat par la détermination de la tension de vapeur statique rapportée à la courbe des tensions statiques, non plus.

En résumé, l'établissement des courbes des compositions de vapeur a pour but de révéler les écarts accidentels de composition du condensat, l'accord de la tension totale (somme des tensions partielles) avec la mesure statique de reconnaître l'exactitude du poids du condensat. Ce procédé a d'ailleurs été utilisé dans une étude ayant fait l'objet d'une publication récente (NO^3H—N^2O^4).

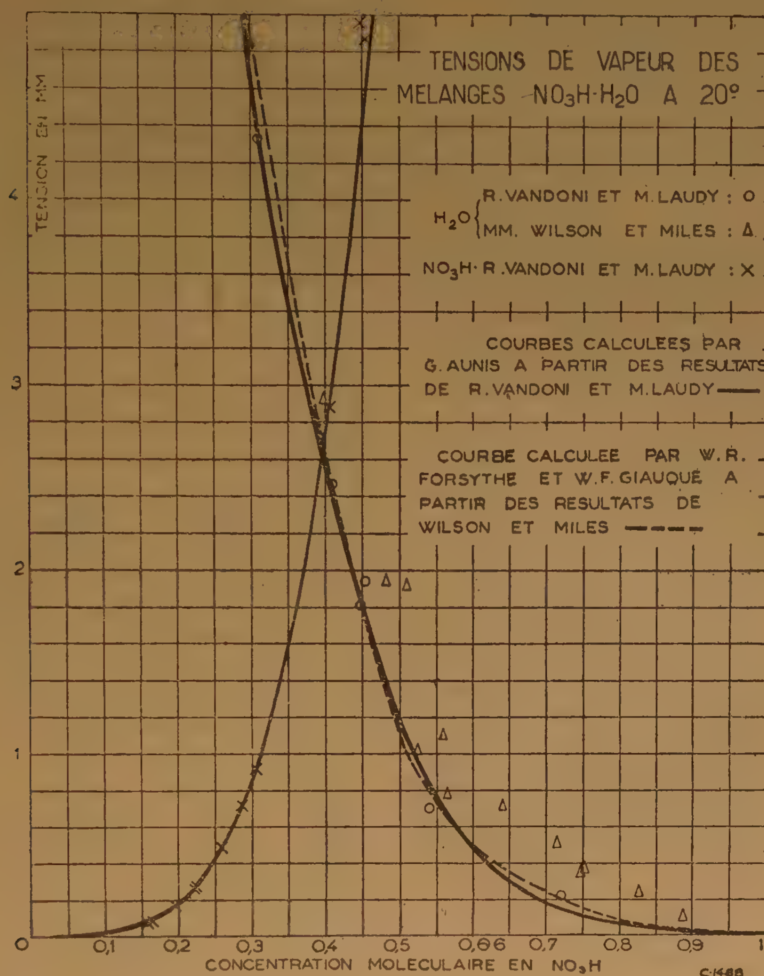
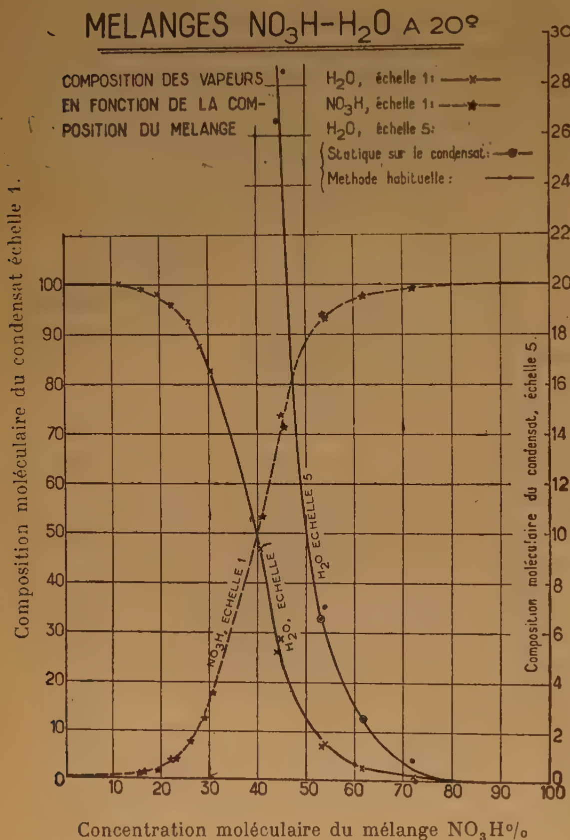


Fig. 1.

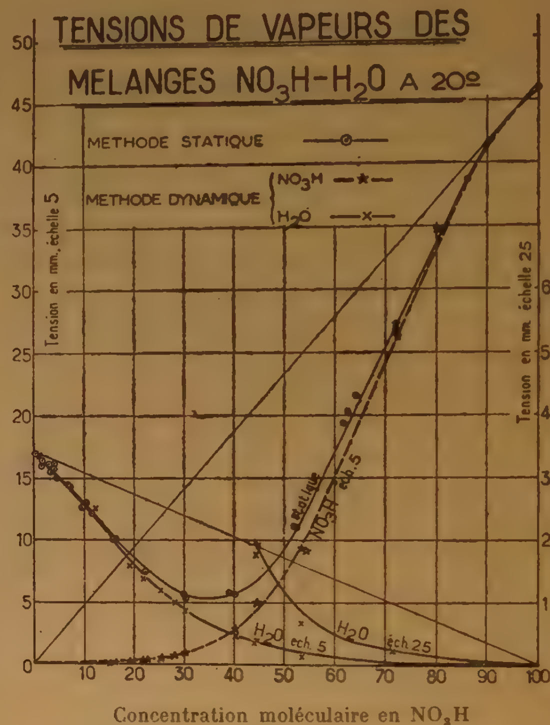
Pour le procédé dynamique nous avons été conduits à apporter quelques modifications à l'appareil tel que nous l'avions décrit dans le compte rendu des

mesures effectuées à 0° (1). A 20° les concentrations en NO^3H des vapeurs deviennent plus importantes et l'acide nitrique se fixe par nitration sur la graisse du robinet d'entrée du condensateur : tandis que le poids n'est pratiquement pas modifié, l'acide nitrique fixé sur la graisse échappe à la titrimétrie, ce qui se traduit par une surestimation de la valeur de l'eau. Cette réaction se manifeste particulièrement aux fortes concentrations en acide nitrique, précisément fin de l'essai le condenseur est séparé du serpent et maintenu dans la glace carbonique, fermé par le bouchon émeri ; on fait le vide par le robinet de sortie. Le condenseur est alors retiré du DEWAR on le réchauffe rapidement à la température ambiante, la pression qui s'établit est très inférieure à la pression atmosphérique. Avant la pesée on ouvre un court instant le robinet pour faire entrer l'air. L'air



Concentration moléculaire du mélange NO_3H%

Fig. 2.



Concentration moléculaire en NO_3H

Fig. 3.

dans la région délicate. Nous avons cherché en vain un lubréfiant inerte (y compris la silicone) ; finalement nous avons adopté un nouveau condenseur qui ne comporte pas de robinet d'entrée. Pour la pesée on a procédé ainsi : le condenseur muni d'un bouchon émeri non graissé est taré plein d'air ; à la

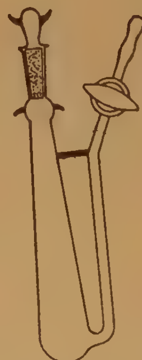


Fig. 4.
Condenseur
échelle $\frac{1}{2}$

introduit est à une pression inférieure à la pression atmosphérique, on en tient compte par un calcul en faisant intervenir le volume du condensat et la tension du liquide enfermé, connue par une première estimation effectuée sans correction.

On observe que la courbe des tensions NO^3H est du type classique : elle est à son départ (NO^3H 100/100) tangente à la droite d'idéalité. Il ne peut en être de même pour l'eau qui en raison de la dissociation des faibles quantités d'acide nitrique ne suit pas la loi de RAOULT.

(1) R. VANDONI, *Mémorial des Services Chimiques de l'Etat*, **31**, 1943, p. 83.

2e Partie. — VÉRIFICATION DE L'ÉQUATION DE MARGULES-DUHEM POUR LES MÉLANGES NO_3H-H_2O A 20° C

par G. AUNIS

Manuscrit reçu le 22-11-51

RÉSUMÉ

Quand, pour un mélange binaire à une température déterminée, on connaît les tensions de vapeur des deux constituants en fonction de la composition, il est facile de vérifier, numériquement, la relation de MARGULES-DUHEM Σ NdLa = 0, où « N » est la concentration moléculaire des constituants et « a » leur activité ; on peut déterminer une fonction unique de la composition, de laquelle on déduira les deux courbes des tensions de vapeur p. Le calcul a été effectué ici pour les mélanges d'eau et d'acide nitrique à 20° C, en se servant des mesures de R. VANDONI et Mme M. LAUDY ; la vérification est très bonne.

MÉTHODE DE CALCUL

Pour un mélange de plusieurs corps, MARGULES et DUHEM ont établi la relation : Σ NdLa = 0 entre les concentrations moléculaires « N » et les activités « a » des constituants du mélange. Il est facile de vérifier numériquement cette relation dans le cas d'un mélange binaire, quand on peut avoir les mesures des tensions de vapeur des deux constituants en fonction de la composition et que les vapeurs peuvent être assimilées à des gaz parfaits.

L'activité d'un constituant sera, dans cette hypothèse, proportionnelle à sa tension de vapeur « p » et nous pourrons écrire Σ NdLp = 0.

D'autre part, nous avons Σ N = 1, d'où Σ dN = 0 ou Σ NdLN = 0. Cette dernière relation, combinée avec Σ NdLp = 0, nous donne :

$$\Sigma\ NdLN - \Sigma\ NdLp = \Sigma\ NdL\ (N/p) = 0$$

Pour un mélange idéal : $N/p = C^{te}$ et $dL\ (N/p) = 0$; la relation est évidemment vérifiée dans ce cas. Pour un mélange réel, N/p peut varier considérablement.

(Nous aimons mieux, en vue du calcul numérique, considérer N/p que p/N, parce que sauf dans un domaine très petit N/p sera supérieur à 1 et L N/p sera positif ; il est toujours plus commode dans un calcul numérique d'avoir des nombres positifs.)

Pour un mélange binaire, appelons N_1, N_2, p_1, p_2, les concentrations moléculaires et les tensions de vapeur ; nous aurons :

$$N_1 dL\ (N_1/p_1) + N_2 dL\ (N_2/p_2) = 0.$$

Nous remplacerons les logarithmes népériens par les logarithmes décimaux qui leur sont proportionnels :

$$N_1 d \log (N_1/p_1) + N_2 d \log (N_2/p_2) = 0$$

Intégrons :

$$\int N_1 d \log (N_1/p_1) + \int N_2 d \log (N_2/p_2) = C^{te}$$

Nous poserons :

$$v = \int_1^N N d \log (N/p)$$

et nous aurons :

$$v_1 + v_2 = C^{te}$$

Nous pouvons calculer v_1 et v_2 par la méthode des trapèzes et constater la constance de leur somme.

Appelons « A » la valeur moyenne adoptée pour cette somme ; nous avons $v_1 = A - v_2$; les valeurs expérimentales de v_1 et de $A - v_2$ doivent se trouver sur une même courbe représentative en fonction de N_1 ou de N_2. Nous pourrons calculer une courbe moyenne et nous aurons ainsi les valeurs de v_1 et v_2 en fonction de N_1 et N_2.

De ces valeurs de « v », on peut déduire les tensions de vapeur des constituants en supposant connues seulement les tensions de vapeur des corps purs, P_1 et P_2.

On a :

$$dv = N d \log (N/p)$$

$$d \log (N/p) = dv/N$$

$$\log (N/p) = \int (dv/N)$$

$$\log p = \log N - \int (dv/N)$$

Pour quelle valeur de N faut-il annuler $\int (dv/N)$?

Faisons N = 1, p = P ; pour ces valeurs, nous aurons :

$$\log P = -\int (dv/N)$$

ou :

$$\int (dv/N) = -\log P$$

Il faudra donc prendre

$$\int (dv/N) = -\log P + \int_1^N (dv/N)$$

La tension de vapeur de chaque constituant sera donnée par la formule :

$$\log p = \log P + \log N - \int_1^N (dv/N)$$

ou encore :

$$p = PN \times 10^{-\int_1^N (dv/N)}$$

Si nous remarquons que la tension de vapeur p serait égale à PN pour un mélange idéal, le facteur $10^{-\int_1^N (dv/N)}$, par lequel il faut multiplier la tension de vapeur idéale pour avoir la tension de vapeur réelle, correspond au coefficient d'activité.

Le domaine des mesures se divise en trois parties :

1°) Une partie médiane où les activités ou les tensions de vapeur des deux corps sont connues avec une précision suffisante pour que l'on puisse vérifier la relation de MARGULES-DUHEM et calculer la constante $v_1 + v_2 = A$.

2°) Les deux extrémités où l'on ne connaît avec précision que la tension de vapeur d'un seul des deux constituants. Nous ne connaîtrons dans cette partie que « v_1 » ou « v_2 » et l'autre fonction se déduira de la première connaissant la valeur « A » de leur somme, que la partie médiane nous aura permis de calculer.

APPLICATION AUX MÉLANGES D'EAU ET D'ACIDE NITRIQUE

Nous avons appliqué cette méthode aux mesures des tensions de vapeur des mélanges d'eau et d'acide nitrique à 20° C, par R. VANDONI et Mme M. LAUDY.

Nous appelons N_1 et p_i la concentration moléculaire et la tension de vapeur de l'eau, N_2 et p_2 celles de l'acide nitrique.

Le tableau A donne les mesures ; pour nos calculs, nous avons groupé des mesures faites à des concentrations très voisines en prenant la moyenne.

Le tableau B_1 donne le calcul de v_1 à partir de N_1 et p_1.

TABLEAU A

MÉLANGE D'EAU ET D'ACIDE NITRIQUE
A + 20°

TENSIONS DE VAPEURS PARTIELLES EN FONCTION DE LA COMPOSITION MOLÉCULAIRE (mesures de R. VANDONI et Mme M. LAUDY).

Eau				Acide nitrique			
N_1		p_1 (mm)		N_2		p_2 (mm)	
1,0000	0,9844	17,00	16,87				
0,9850		16,38					
9844		16,73					
9840		16,00					
9700	9695	16,10	15,93				
»		16,15					
»		16,08					
9680		15,40					
9600	9573	16,15	15,53				
»		15,80					
»		16,00					
9535		14,90					
9533		14,80					
9321	9307	14,40	14,25				
9294		14,10					
9022	8940	12,89	12,54				
9018		12,50					
8940		12,90					
8888		12,38					
8830		12,10					
8396	8268	10,14	9,29	0,1604	0,1620	0,07	0,07
8364		9,83		1636		0,07	
8045		7,90		1955		0,16	
7773	7406	6,93	5,86	2227	2240	0,26	0,26
7747		7,03		2253		0,26	
7426		5,96		2574		0,48	
7144		5,08		2856		0,72	
6940		4,32		3060		0,90	
5927		2,47		4073		2,87	
5520	5490	1,80	1,87	4480	4510	4,96	4,91
5460		1,94		4540		4,86	
4614		0,70		5386		9,40	
2792		0,22		7208	7219	27,32	26,86
				7230		26,40	
				8020		34,90	
				8610		38,80	
				1,0000		46,60	46,28
				»		46,00	
				»		46,10	
0,0000				»		46,40	

TABLEAU B_1

EAU

$[N_1 + N_1]$ = Somme de deux valeurs successives de N_1

$$\Delta v_1 = \tfrac{1}{2} [N_1 + N_1] \quad \Delta \log (N_1/p_1)$$

N_1	p_1	$N_1/p_1 \times 10^3$	$\log (N_1/p_1)$	$\Delta \log (N_1/p_1) \times 10^3$	(N_1+N_1)	$\Delta v_1 \times 10^3$	v_1
1,000	17,00	58,8	1,769				0,000
0,984	16,37	60,1	779	0,010	1,984	9,92	0,010
970	15,93	60,9	785	0,006	1,954	5,86	0,016
957	15,53	61,6	789	0,004	1,927	3,85	0,020
931	14,25	65,3	815	0,026	1,888	24,6	0,044
894	12,54	71,3	853	0,038	1,825	34,7	0,079
827	9,29	89,0	949	0,096	1,721	82,7	0,162
741	5,86	126,4	2,102	0,153	1,568	120,0	0,282
593	4,47	240,0	380	0,278	1,334	186,0	0,467
549	1,87	293,6	468	0,088	1,142	50,2	0,517
461	0,70	658,5	819	0,351	1,010	177,3	0,694
279	0,22	1268,1	3,103	0,284	0,740	105,2	0,799

Le tableau B_2 donne le calcul de v_2 à partir de N_2 et p_2.

TABLEAU B_2

ACIDE NITRIQUE

$[N_2 + N_2]$ = Somme de deux valeurs successives de N_2

$$\Delta v_2 = \tfrac{1}{2} [N_2 + N_2] \quad \Delta \log (N^2/p_2)$$

N_1	N_2	p_2	$N_2/p_2 \times 10^3$	$\log (N_2/p_2)$	$\Delta \log (N_2/p_2) \times 10^3$	$(N_2 + N_2)$	$\Delta v_2 \times 10^3$	v_2
0,000	1,000	46,28	21,61	1,334				
139	0,861	38,80	22,19	346	12	1,861	11,2	0,011
198	802	34,90	22,98	362	16	1,663	13,3	024
278	722	26,86	26,88	430	68	1,524	51,8	076
461	539	9,40	57,34	758	328	1,261	206,8	283
549	451	4,91	91,85	963	205	0,990	101,5	385
593	407	2,87	141,8	2,152	191	0,858	82,0	467
694	306	0,90	340,0	532	380	0,713	135,5	602
714	286	0,72	397,2	599	67	0,592	19,8	622
743	257	0,48	535	728	129	0,543	35,0	657
776	224	0,26	862	935	207	0,481	49,8	707
805	195	0,16	1219	3,086	151	0,419	31,6	738
838	162	0,07	2314	364	278	0,357	49,7	788

Le tableau C donne la fonction de N_1 et N_2 les valeurs de v_1, v_2, $v_1 + v_2$ et $0{,}939 - v_2$ qui doit être égal à v_1 car, dans la partie médiane entre $N_1 = 0{,}838$ et $N_2 = 0{,}593$, on a à peu près $v_1 + v_2 = 0{,}939$.

TABLEAU C

N_1	N_2	v_2	v_1	$0{,}939 - v_2$
1,000	0,000		0,000	
0,984	016		010	
970	030		016	
957	043		020	
931	069		044	
894	106		079	
838	162	0,788		0,151
927	173		162	
805	195	738		201
776	224	707		232
743	257	657		282
741	259		282	
714	286	622		317
694	306	602		337
593	407	467	467	472
549	451	385	517	556
461	539	283	694	658
279	721		799	
278	722	076		865
198	802	024		917
139	861	011		930
000	1,000	000		939

Suivant la région, nous avons employé trois formules différentes pour les fonctions « v » :

1°) $1 > N_1 > 0{,}9$ ou $0\ N_2 < 0{,}1$

$$v_1 = 5{,}7 N_2^2 + 0{,}19 N_2 = 5{,}89 - 11{,}59 N_1 + 5{,}7 N_1^2$$
$$v_2 = 0{,}939 - 0{,}19 N_2 - 5{,}7 N_2^2$$

2°) $0{,}9 > N_1 > 0{,}42$ ou $0{,}1 < N_2 < 0{,}58$

$$v_1 = 1{,}273 - 1{,}33 N_1$$
$$v_2 = 0{,}996 - 1{,}33 N_2$$

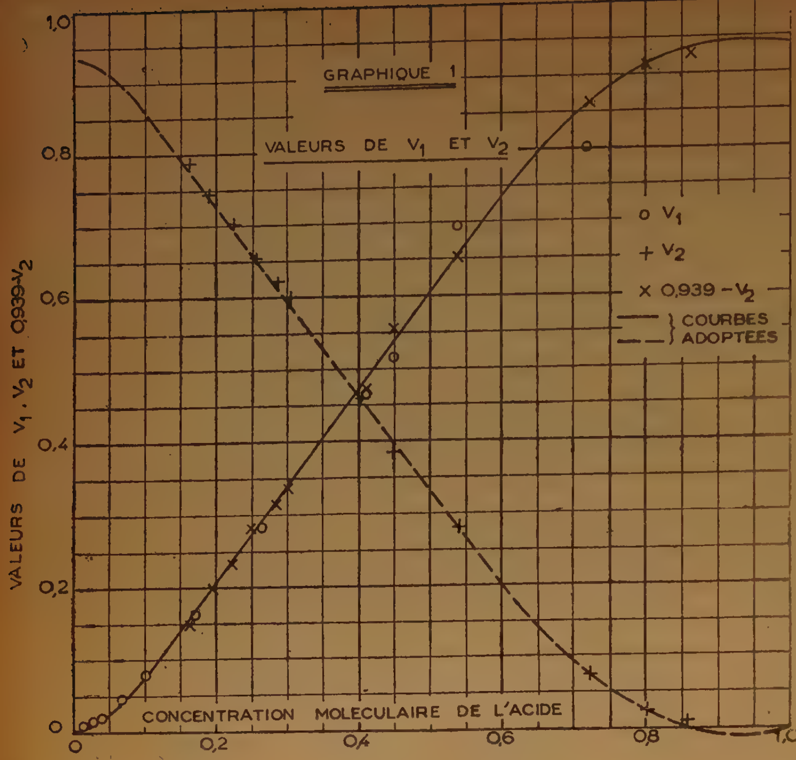
3°) $0{,}42 > N_1 > 0$ ou $0{,}58 < N_2 < 1$

$$v_1 = 0{,}939 + 0{,}26 N_1 - 1{,}89 N_2^1$$
$$v_2 = 1{,}89 N_1^2 - 0{,}26 N_1 = 1{,}63 - 3{,}52 N_2 + 1{,}89 N_2^2$$

Les tableaux D_1 et D_2 donnent les tensions de vapeur calculées à partir des fonctions « v », en fonction de la concentration moléculaire.

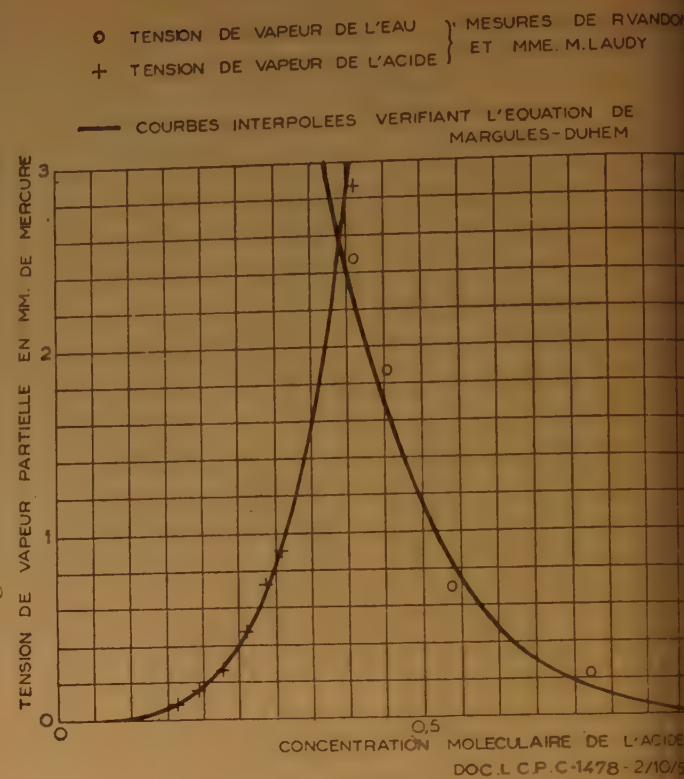
Le graphique 1 donne les valeurs des fonctions « v » en fonction de la concentration moléculaire de l'acide nitrique.

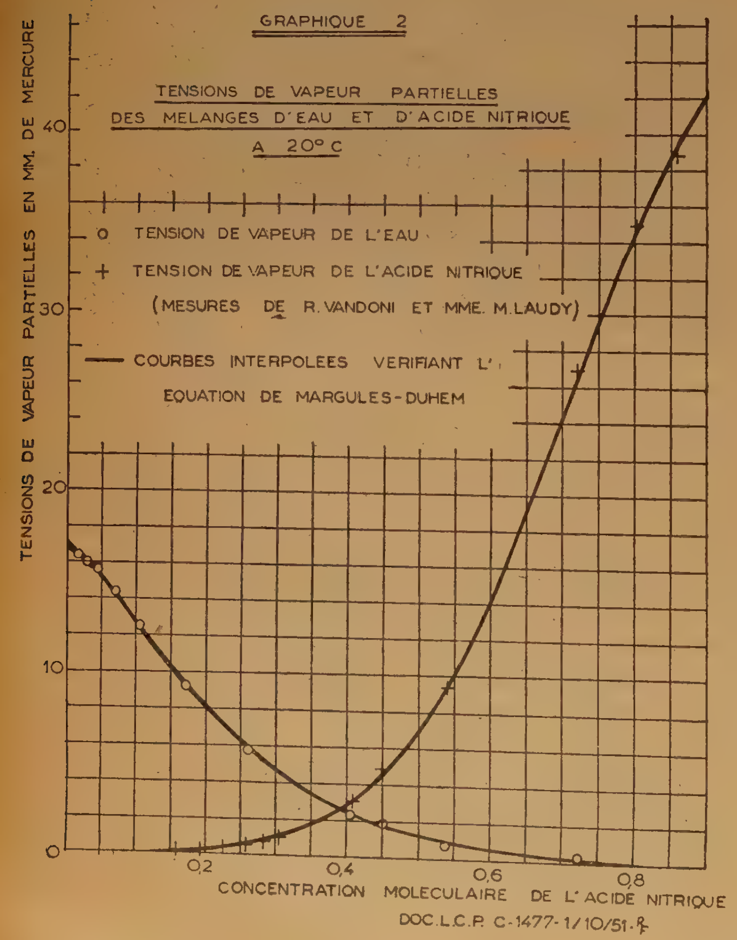
Les graphiques 2 et 3 donnent les courbes représentatives des tensions de vapeur calculées et les points expérimentaux. La concordance est très bonne comme on pourra le voir sur les graphiques.

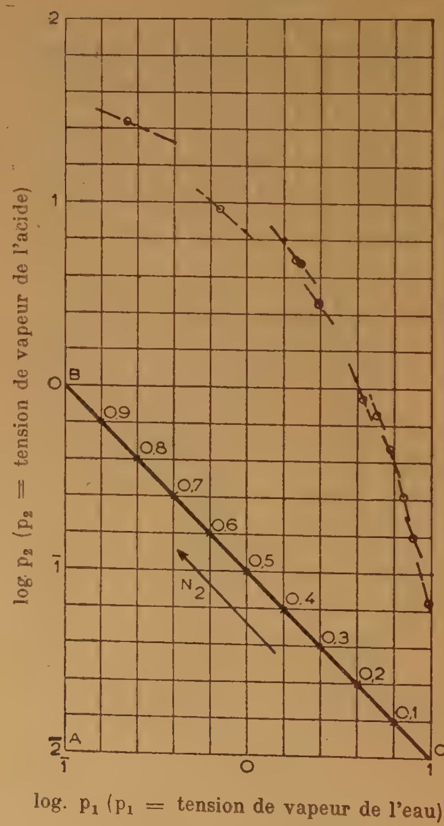


GRAPHIQUE 3

TENSIONS DE VAPEUR PARTIELLES DES MELANGES D'EAU ET D'ACIDE NITRIQUE A 20° C.







Graphique 4

Mélanges d'eau et d'acid
nitrique à 20° C

Vérification de la relatio
de MARGULES-DUHEM

$N_1 \, d \log p_1 + N_2 \, d \log p_2 =$

Pour voir si la relation
DUHEM est vérifiée, on
passer un bord de l'équerre
le point A et le point de l'éc
BC ayant pour côte N_2.

On fait glisser l'équerre
manière que l'autre bord
pendiculaire passe par le p
expérimental correspondan
l'on trace la droite passant
le point expérimental sui
cet autre bord.

Cette droite doit être tan
à la courbe que décrivent
points.

Points expérimentaux (me
de M. R. VANDONI et Mme
LAUDY).

Les tableaux suivants donnent les valeurs des tensions de vapeurs partielles des constituants.

Tableau D_1

MÉLANGES D'EAU ET D'ACIDE NITRIQUE A 20° C

Tension de vapeur partielle de l'eau

N	p	D	N	p	D	N	p	D	N	p	D
0,00	0,00	0	0,25	0,11	1	0,50	1,16	10	0,75	6,05	33
1	00	1	6	12	1	1	26	10	6	38	34
2	01	0	7	13	1	2	36	11	7	72	36
3	01	0	8	14	2	3	47	12	8	7,08	38
4	01	0	9	16	2	4	59	13	9	46	39
0,05	0,01	0	0,30	0,18	2	0,55	72	13	0,80	85	41
6	01	0	1	20	2	6	85	14	1	8,26	42
7	01	1	2	22	2	7	99	14	2	68	44
8	02	0	3	24	2	8	2,13	15	3	9,12	46
9	02	0	4	26	3	9	28	16	4	58	47
0,10	0,02	1	0,35	0,29	3	0,60	44	17	0,85	10,05	49
1	02	0	6	32	3	1	61	18	6	54	51
2	03	0	7	35	4	2	79	19	7	11,05	53
3	03	0	8	39	4	3	98	20	8	58	55
4	03	1	9	43	4	4	3,18	20	9	12,13	56
0,15	0,04	0	0,40	0,47	5	0,65	38	21	0,90	69	56
6	04	1	1	52	5	6	59	23	1	13,25	55
7	05	0	2	57	6	7	82	24	2	80	52
8	05	1	3	63	6	8	4,06	25	3	14,32	49
9	06	0	4	69	7	9	31	26	4	81	46
0,20	0,06	1	0,45	0,76	7	0,70	57	27	0,95	15,27	43
1	07	1	6	83	8	1	84	28	6	70	39
2	08	1	7	91	8	2	5,12	30	7	16,09	35
3	09	1	8	99	8	3	42	31	8	44	30
4	10	1	9	1,07	9	4	73	32	9	74	26
0,25	0,11		0,50	1,16		0,75	6,05		1,00	17,00	

Tableau D_2

MÉLANGES D'EAU ET D'ACIDE NITRIQUE A 20° C

Tension de vapeur partielle de l'acide nitrique

N	p	D	N	p	D	N	p	D	N	p	D
0,00	0,00	0	0,25	0,41	7	0,50	6,91	58	0,75	29,86	102
1	00	0	6	48	9	1	7,49	61	6	30,88	100
2	00	0	7	57	9	2	8,10	65	7	31,88	98
3	00	0	8	66	10	3	8,75	69	8	32,86	96
4	00	0	9	76	11	4	9,44	73	9	33,82	94
0,05	00	0	0,30	87	12	0,55	10,17	78	0,80	34,76	92
6	00	0	1	99	14	6	10,95	82	1	35,68	90
7	00	0	2	1,13	15	7	11,77	85	2	36,58	87
8	00	1	3	28	16	8	12,63	89	3	37,45	83
9	01	0	4	44	18	9	13,52	92	4	38,28	80
0,10	01	0	0,35	62	20	0,60	14,44	95	0,85	39,08	77
1	01	1	6	82	22	1	15,39	97	6	39,85	73
2	02	1	7	2,04	23	2	16,36	99	7	40,58	69
3	03	1	8	27	25	3	17,35	101	8	41,27	66
4	04	1	9	52	27	4	18,36	102	9	41,93	62
0,15	05	2	0,40	79	29	0,65	19,38	103	0,90	42,55	58
6	07	2	1	3,08	32	6	20,41	104	1	43,13	54
7	09	2	2	40	34	7	21,45	105	2	43,67	50
8	11	3	3	74	37	8	22,50	106	3	44,17	46
9	14	3	4	4,11	40	9	23,56	106	4	44,63	42
0,20	17	3	0,45	51	42	0,70	24,62	106	0,95	45,05	37
1	20	4	6	93	45	1	25,68	106	6	45,42	33
2	25	5	7	5,38	48	2	26,74	105	7	45,75	29
3	29	6	8	86	51	3	27,79	105	8	46,04	25
4	35	6	9	6,37	54	4	28,83	103	9	46,29	21
0,25	41		0,50	91		0,75	29,86		1,00	46,50	

On peut aussi par une méthode graphique voir rapidement si l'équation de MARGULES et DUHEM est vérifiée.

Mise sous la forme : $N_1 d \log p_1 + N_2 d \log p_2 = 0$, la relation de MARGULES-DUHEM signifie que la tangente à la courbe ($\log p_1$, $\log p_2$) est perpendiculaire au vecteur de composantes (N_1, N_2).

Nous prendrons comme origine de ce vecteur un point fixe A (angle inférieur gauche du graphique) ; l'extrémité du vecteur décrira une droite BC ; nous graduerons cette droite en valeurs de N_2.

Nous prendrons une équerre, ferons passer un bord par le point A et par le point de BC de cote N_2, puis faisant glisser l'équerre nous ferons passer le bord perpendiculaire par le point expérimental correspondant et nous tracerons la droite qui suit cet autre bord. Cette droite doit être tangente à la courbe ($\log p_1$, $\log p_2$).

On verra sur le graphique que les tangentes ainsi tracées dessinent une courbe assez régulière, celle qu'on ferait passer par les points, ce qui vérifie l'équation.

Nous n'avons pas utilisé ici des moyennes, mais des mesures isolées ; les valeurs utilisées ont été réunies dans le tableau E.

Cette méthode de vérification est rapide, mais ne permet pas facilement de tracer les courbes interpolées des tensions de vapeur.

TABLEAU E

TENSIONS DE VAPEUR PARTIELLES DE L'EAU ET DE L'ACIDE NITRIQUE DANS LEURS MÉLANGES A 20° C, EN FONCTION DES CONCENTRATIONS MOLÉCULAIRES N_1 ET N_2 (NOMBRES UTILISÉS POUR LE GRAPHIQUE 4).

Eau			Acide nitrique		
N_1	p_1 mm. de Hg	$\log p_1$	N_2	p_2 mm. de Hg	$\log p_2$
0,840	10,14	1,00	0,160	0,07	$\bar{2}$,85
836	9,83	0,99	164	0,07	85
805	7,90	90	195	0,16	$\bar{1}$,20
777	6,93	84	223	0,26	42
775	7,03	85	225	0,26	42
743	5,96	78	257	0,48	68
714	5,08	71	286	0,72	86
694	4,32	64	306	0,90	95
593	2,47	40	407	2,87	0,46
552	1,80	26	448	4,96	70
546	1,94	29	454	4,86	69
461	0,70	$\bar{1}$,85	539	9,40	97
279	0,22	34	721	27,32	1,44

Laboratoire des Services Chimiques de l'Etat, Paris.

BIBLIOGRAPHIE

(1) W. R. FORSYTHE and W. F. GIAUQUE. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 48-61 (1942).

(2) BURDICK and FREED. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **43**, 526 (1921).

(3) WILSON et MILES. — *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 356 (1940).

(4) R. VANDONI. — *Mémorial des Services Chimiques de l'Etat*, **31**, 83 (1944).

(5) R. VANDONI. — *Mémorial des Services Chimiques de l'Etat*, **31**, 87 (1944).

(6) R. VANDONI et VIALA. — *Mémorial des Services Chimiques de l'Etat*, **32** 80 (1945).

(7) R. VANDONI, Mme LAUDY. — *Mémorial des Services Chimiques de l'Etat*, **35**, (1951).

ESSAI D'UNE DESCRIPTION QUANTITATIVE DES MÉLANGES D'ACIDE NITRIQUE ET D'EAU
HYDRATES - ÉQUATIONS D'ÉQUILIBRE - IONISATION

par M. JEAN CHÉDIN

Manuscrit reçu le 22-11-51

RÉSUMÉ

En partant de données spectrales, thermo-chimiques et des mesures de tension de vapeur, concernant les mélanges d'acide nitrique et d'eau, on montre que les mélanges contiennent essentiellement les espèces chimiques suivantes :

$NO_2.OH$, les 2 hydrates $NO_2OH.H_2O$ et $NO_2OH.3H_2O$, les ions NO_3^-, H^+ solvatés, et enfin des molécules H_2O. On donne les chaleurs approximatives de formation des hydrates. Le coefficient d'ionisation des mélanges aux différentes concentrations a été déterminé antérieurement par plusieurs auteurs, avec un bon accord. On étudie les équilibres de formation des hydrates et l'on propose une description quantitative approchée des mélanges aux différentes concentrations :

$\alpha\ NO_2.OH + \beta\ (NO_3^-,\ H^+\ nH_2O) + \gamma_1\ NO_2OH\text{-}H_2O + \gamma_3\ NO_2OH.3H_2O + \delta\ H_2O$, c'est-à-dire que l'on donne les valeurs de α, β, γ_1, γ_3, δ aux différentes concentrations.

Les spectres d'absorption dans l'ultra-violet confirment les résultats obtenus. On détermine les courbes d'absorption dans l'U. V. des différentes particules absorbantes, complétant ainsi le travail de R. DALMON. On confirme enfin l'existence d'un demi-hydrate $2NO_2OH.H_2O$, dans les mélanges les plus concentrés.

INTRODUCTION

Le présent exposé ne contient pratiquement pas de résultats expérimentaux nouveaux. On a cherché en reprenant les nombreuses données antérieures, concernant les mélanges d'acide nitrique et d'eau, à obtenir une description systématique complète de ceux-ci. Plusieurs particules nouvelles se forment quand on mélange H_2O et NO_3H. Les données concernant l'ionisation sont connues maintenant avec une bonne précision. Les ions NO_3^-, H^+ ainsi formés doivent évidemment être considérés comme solvatés. D'autre part, nous avons déjà établi l'existence du monohydrate en solution. On montrera dans ce qui suit, que le trihydrate $NO_2OH - 3\ H_2O$ est également présent. Outre ces ions et ces hydrates, il subsiste enfin des molécules NO_2OH et H_2O. Avec ces différentes particules, il est possible de donner une bonne représentation de l'ensemble des mélanges, et d'étudier les équilibres. Dans les mélanges les plus concentrés (plus de 85 % en poids de NO_3H) un demi-hydrate : $2\ NO_3H.H_2O$ semble nettement apparaître.

Un travail est actuellement en cours sur les tensions de vapeur partielles des mélanges, sur certaines déterminations thermochimiques, ainsi que par la spectrographie. Nous espérons qu'il permettra de préciser certains points insuffisamment traités dans cette note, et en particulier sur la solvatation des ions.

I) IONISATION ET EXISTENCE DU MONOHYDRATE EN SOLUTIONS AQUEUSES

a) On sait que les méthodes spectrographiques (effet RAMAN) ont permis de mettre en évidence et de mesurer quantitativement l'ionisation de l'acide nitrique en solutions aqueuses [1], [2], [3].

Nous donnons ci-dessous (Tableau 1), la valeur du coefficient d'ionisation β (nombre de molécules ionisées/nombre total de molécules NO_3H) en fonction de la concentration (cg. NO_3H dans 100 g de mélange) obtenue par l'auteur de ce mémoire, N. R. RAO, REDLICH et BIGELEISEN. Ces auteurs ont fait leurs mesures vers 25° C. L'accord est satisfaisant. L'examen critique des mesures nous fait penser que ce sont celles de REDLICH et BIGELEISEN qui sont les plus précises, ces auteurs ayant fait leurs déterminations (pour chaque concentration) sur plusieurs spectres et ayant ainsi obtenu des valeurs moyennes ; il faut ajouter d'autre part qu'ils ne se sont pas contentés de comparer l'intensité de la raie caractéristique de l'ion NO_3^- ($\Delta\ \delta = 1.050\ cm^{-1}$) émise par une solution déterminée d'acide nitrique, à celle émise par diverses solutions de nitrates minéraux, mais ils ont en outre étudié la raie $\Delta\ \delta = 1.300\ cm^{-1}$ des molécules non dissociées. Ce sont elles que nous avons adoptées dans ce qui suit.

b) Dans des publications antérieures [4], [5] ; nous avons établi l'existence de la forme monohydrate : ($NO_2OH.H_2O$), tout au moins dans les solutions

concentrées, par l'examen du spectre Raman : d'une part, dans la région de 3.000 cm^{-1} qui correspond aux vibrations des groupes hydroxyles —OH, d'autre part, dans le domaine des fréquences ordinaires (déplacement de la fréquence 607 cm^{-1}). La mesure des tensions de vapeur et la connaissance du coefficient d'ionisation, nous ont permis de calculer approximativement [6], [7], les quantités α, β, γ, δ des espèces chimiques présentes dans les mélanges concentrés, étant donné qu'on fait l'hypothèse qu'ils sont représentables par :



$$\alpha\ NO_2OH + \beta\ (NO_3^-\ H_3O^+) + \gamma\ [NO_2OH.m\ H_2O] + \delta\ H_2O \qquad A)$$

Tableau 1

NO_3H C % en poids	β — Mesures de : J. Chédin	N. R. Rao	Redlich et Bigeleisen
20	0,97	0,89	0,87
30	0,70	0,76	0,75
40	0,55	0,54	0,56
50	0,37	0,36	0,39
60	0,24	0,20	0,24
70	0,14	0,11	0,14
80	0,05	0,05	0,06

Mesures du coefficient d'ionisation de l'acide nitrique en mélange avec l'eau, en fonction de la concentration. Spectrophotométrie par effet Raman.

Le tableau 2 rassemble ces résultats, en fonction de la concentration pondérale C de l'acide nitrique. Les valeurs sont rapportées à 1 molécule totale d'acide nitrique ($\alpha + \beta + \gamma = 1$). Les valeurs de *m*, très proches de l'unité (voir tableau 2) indiquent bien qu'il s'agit du monohydrate : $NO_2OH.H_2O$. Rappelons seulement que cette forme possède le spectre Raman à peine modifié de la molécule NO_2OH anhydre pour toutes les fréquences qui ne sont pas dues à la vibration de l'atome H, mais un spectre de bande —OH tout à fait différent [4].

Tableau 2

C	β	h	a_n	a_h	δ	α	γ	m	K
95	0,01	0,18	0,82	0,01	0,01	0,81	0,15	1,09	18
90	0,02	0,39	0,58	0,02	0,02	0,60	0,38	0,92	33
85	0,03	0,62	0,37	0,04	0,04	0,40	0,57	0,96	38
80	0,06	0,88	0,22	0,07	0,08	0,25	0,69	1,06	39
75	0,09	1,17	0,11	0,11	0,13	0,13	0,78	1,21	56
70	0,14	1,5	0,06	0,16	0,22	0,08	0,78	1,43	60

Composition approximative des mélanges concentrés NO_3H, H_2O à C % de NO_3H.

Dans le tableau 2, a_h et a_n représentent l'activité de l'eau et de l'acide nitrique, c'est-à-dire les quotients $\frac{p}{p_0}$, $\frac{p'}{p'_0}$, p et p' tensions partielles des vapeurs de l'eau et de NO_3H sur le mélange envisagé ; p_0 et p'_0 tensions de vapeur des corps purs, à la même température 25°.

Les valeurs de ces activités, a_h et a_n ne sont pas tout à fait les mêmes que celles qui furent publiées dans la note déjà citée [6]. Elles tiennent compte des mesures plus précises et plus récentes des tensions de vapeur, qui apportèrent quelques corrections, d'ailleurs très faibles, aux valeurs précédentes(*). Ce sont ces valeurs que nous avons adoptées dans tout ce travail. D'autre part, dans la note précitée, nous avions choisi, pour l'ionisation, les mesures faites par R. Dalmon [8] par spectrophotométrie dans l'ultra-violet. Ainsi que nous l'avons indiqué plus haut, nous avons adopté les valeurs déduites des travaux de Redlich et Bigeleisen sur l'analyse quantitative par spectrographie Raman. Pour ces raisons, les valeurs de α, β, γ et δ du tableau 2 ne sont pas tout à fait les mêmes que celles qui furent publiées dans le travail précité.

On constate sur le tableau que *m* croît sensiblement (à partir de l'unité) dès que la concentration pondérale de l'acide nitrique tombe en-dessous de 75 %.

Nous avions alors attribué ce fait à une hydratation des ions supérieure à celle qui est supposée dans A (soit NO_3^-, H^+, n H_2O, avec n > 1) ou à la présence d'hydrates de l'acide nitrique, plus hydratés que le monohydrate.

Nous ne reviendrons pas ici sur le détail de ces calculs, que nous reprendrons plus loin sous une forme plus complète que celle qui avait été alors utilisée. Nous reviendrons également à ce moment sur les caractéristiques spectrales de la forme monohydratée.

Des résultats du tableau précédent, il résulte que la formation du monohydrate, repose sur une équation d'équilibre :



$$NO_2OH + H_2O \rightleftharpoons (NO_2OH.H_2O)$$

dont la constante :

$$K = \frac{\gamma\,(1 + \beta + \delta)}{\alpha\delta}$$

est voisine de 35 (dernière colonne du tableau 2).

(*) Ces mesures, ainsi que leur accord excellent avec l'équation de Duhem-Margules, font l'objet du mémoire qui précède immédiatement le nôtre, dans le présent journal (R. Vandoni, C. Aunis et Mme M. Laudy).

II) EXISTENCE DU TRI-HYDRATE EN SOLUTION

A la suite des résultats que nous venons de rappeler, nous avions tenté de décrire les mélanges NO_3H et H_2O, *à toutes les concentrations*, en les supposant constitués essentiellement par les particules :

— NO_2OH (molécules non hydratées et donnant lieu à une tension de vapeur) ;

— $NO_2OH.H_2O$ (forme non ionisée, hydratée, sans tension de vapeur, peut-être parce que donnant lieu à des enchaînements : $-NO_2OH-H_2O-NO_2OH-H_2O$).

— NO_3^-, H^+, n H_2O, c'est-à-dire des ions plus ou moins solvatés ;

— H_2O molécules d'eau libres subsistant dans les mélanges.

Ces auteurs en concluent que le ΔH_{25° de la réaction :



$$NO_3H + H_2O \rightarrow NO_3H.H_2O \text{ est égal à :}$$

$$\Delta H = -7.971 + 4.732 = -3.239 \text{ calories.}$$

Une confusion assez sérieuse peut prendre ici naissance. La chaleur dégagée par le mélange de 1 mol. NO_3H avec 1 mol. H_2O est bien 3.239 cal. ; mais ce n'est pas la chaleur de formation du monohydrate (à partir des 2 molécules qui se lient) ; car le mélange équimoléculaire (77,77 %) n'est nullement constitué des seules molécules de monohydrate.

On voit (tableau 2) que l'on peut donner de ce mélange, à 25° C, la représentation approchée suivante :



$$0{,}20\ NO_2OH + 0{,}73\ [NO_2OH.H_2O] + 0{,}07\ [NO_3^-\ H_3O^+] + 0{,}10\ H_2O \qquad B)$$

Ceci s'est révélé incompatible avec les faits expérimentaux, et on va montrer que ceux-ci permettent de mettre en évidence, outre les particules précédentes, l'existence en solution du trihydrate : NO_3H, 3 H_2O. Dans ce complexe, NO_3H est bien sous sa forme covalente, très voisine du monohydrate ou de NO_2OH pur, et radicalement différente de l'ion NO_3^- (spectres RAMAN).

a) *Chaleur de formation du monohydrate $NO_2OH.H_2O$.*

Plusieurs auteurs ont étudié les chaleurs de dilution de l'acide nitrique.

FORSYTHE et GIAUQUE (9) ont déterminé avec beaucoup de précision, les chaleurs de dilution infinie de 1 mol. NO_3H (100 %), de 1 mol. de « mono » et de « tri-hydrate ». Il s'agit pour les deux derniers, des mélanges stoéchiométriques ; c'est-à-dire qu'on a préparé les mélanges : 1 mol. NO_3H + 1 mol. H_2O et 1 mol. NO_3H + 3 mol. H_2O. Ces mélanges étaient dilués dans le calorimètre jusqu'à une concentration finale voisine de 0,13 N et les calculs pour obtenir des chaleurs de dilution infinie ont été faits d'après la méthode indiquée par ROSSINI (10).

Chaleurs de dilution infinie (FORSYTHE et GIAUQUE) *à 25° C*

	NO_3H à 100 % 1 mol. NO_2OH	NO_3H à 77,77 % 1 mol. NO_3H + 1 mol. H_2O	NO_3H à 53,85 % 1 mol. NO_3H + 3 mol. H_2O
Q calories	7971 ± 10	4732 ± 8	2123 ± 5

Il s'ensuit que l'on doit avoir sensiblement :

$$3239 \text{ cal.} = 0{,}73\ Q_0^1 + 0{,}07 \times 7971 \qquad (I)$$

Q_0^1 désignant la chaleur dégagée par formation de 1 molécule de *monohydrate*, à partir de 1 mol. de chaque constituant pur.

Le dernier terme du second membre appelle des réserves. La chaleur de dilution infinie de 1 mol. NO_2OH est 7.971 cal. L'acide nitrique se trouve alors sous l'état entièrement ionisé, les ions NO_3^- et H^+ étant assurément très solvatés. Il est certain que les ions qui existent dans le mélange équimoléculaire sont beaucoup moins solvatés qu'à la dilution infinie, et on peut supposer que la chaleur dégagée quand on transforme 1 mol. NO_3H en ions solvatés au maximum est plus grande que celle dégagée quand on la transforme en ions NO_3^-, H^+ moins solvatés. Le multiplicateur 7971 est donc probablement trop fort. Toutefois, l'erreur probable est multipliée par 0,07 et de ce fait peu importante. Elle peut conduire à une valeur erronée, par défaut, de φ^1_0.

L'équation (I) conduit à :

$$Q_0^1 \# 3.675 \text{ cal.}$$

La formulation I, du mélange équimoléculaire n'est pas tout à fait correcte, ainsi qu'on le verra par la suite (*). Nous indiquerons plus loin les raisons

(*) Ceci apparaît déjà dans l'expression B). Dans le mélange équimoléculaire, on trouve (tableau 2) m = 1.15. On verra plus loin que ce que nous avons compté dans ce calcul comme monohydrate (0,73 Q_0^1) contient en réalité un peu de trihydrate. On constate également que la correction à apporter de ce fait au calcul, donne sur Q_0^1 une différence insignifiante avec la valeur présentement donnée.

qui nous ont amenés à prendre comme valeur plus approchée :

$$Q_0^1 = 3.500 \text{ calories}$$

On en déduit la chaleur de dilution infinie de 1 molécule de monohydrate *vrai* (et non du mélange 1 mol. NO_3H + 1 mol. H_2O).

$$Q_1^\infty = 7.971 - 3.500 = 4.471 \text{ cal.}$$

Etant donné l'imprécision attachée à ce nombre, on prendra :

$$Q_1^\infty = 4.450 \text{ calories}$$

pour la chaleur de dilution infinie de 1 molécule $[NO_2OH.H_2O]$.

b) *Preuve thermochimique de l'existence d'une autre particule en solution. Trihydrate* $[NO_2OH.3\ H_2O]$.

Becker et Roth (11) ont mesuré les chaleurs dégagées lorsqu'on dilue les mélanges : 1 mol. NO_3H + a mol. H_2O jusqu'à $[NO_3H + 1078\ H_2O]$. La courbe de la figure 1 représente ces chaleurs, en fonction de *a*. De cette courbe, on déduit aisément les chaleurs dégagées : ΔQ^{15} quand on dilue le mélange : 1 mol. NO_3H + a mol. H_2O à 1 mol. NO_3H + 15 mol. H_2O. Nous avons choisi ce dernier mélange comme terme final, car l'ionisation de NO_3H y est déjà très importante (il correspond à l'acide à 19 %, coefficient d'ionisation : $\beta = 0,87$).

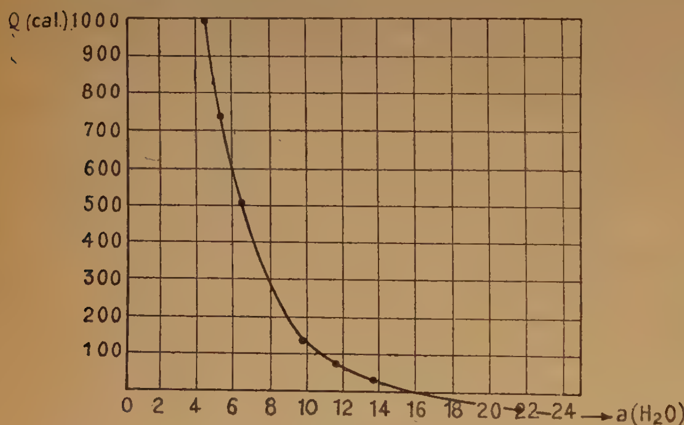


Figure 1. — Chaleurs de dilution de 1 mol. (NO_3H à H_2O) à NO_3H, 1078 H_2O) (Becker et Roth. — *Zeitschrift für Physik. Chemie.* A 174, 104, 1935).

On a montré plus haut, que les acides concentrés (autour de 80 % NO_3H) sont approximativement constitués par :



$$\alpha\ NO_2OH + \beta\ (NO_3^- H_3O^+) + \gamma\ (NO_3H.H_2O) + \delta H_2O \qquad \text{(II)}$$

Or la tension de vapeur partielle de NO_3H décroît très rapidement par addition d'eau dans l'acide pur, et (sans s'annuler) devient négligeable pour les concentrations inférieures à 50 %, ce qui signifie que pour ces solutions, α est négligeable, à côté de β, γ et δ. *Si l'on admet que dans ces mélanges, ne figurent pas d'autres particules que celles qu'on a trouvées dans les solutions concentrées,* leur formulation se réduit à :



$$\beta\ (NO_3^-\ H^+\ n\ H_2O) + \gamma\ (NO_3H.H_2O) + \delta\ H_2O \qquad (II_{bis})$$

L'expression (II_{bis}) suppose donc que les mélanges, de concentration inférieure à 50 % sont constitués par un mélange en équilibre :

a) d'ions NO_3^-, H^+ à un certain degré de solvatation ;

b) de molécules monohydratées ;

c) de molécules d'eau libres (ni ionisées, ni engagées dans des complexes de solvatation moléculaires ou ioniques).

L'expression II_{bis} est rapportée à 1 molécule totale NO_3H, on connaît β (coefficient d'ionisation, effet Raman) et par suite $\gamma = 1 - \beta$. Réservons pour le moment le dénombrement des molécules H_2O.

Avec ces hypothèses, le mélange à 15 mol. H_2O ($\beta = 0,87$), s'écrit :

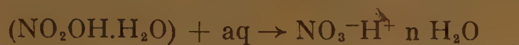


$$NO_3H + 15\ H_2O \equiv 0,87\ [NO_3^-,\ H^+\ n\ H_2O] + 0,13\ [NO_3H.H_2O] + \delta\ H_2O \qquad (II_{ter})$$

En première approximation, le seul changement lorsque l'on passe du mélange NO_3H + a H_2O à NO_3H + 15 H_2O, c'est qu'une certaine quantité de monohydrate se trouve transformée en ions. Cette quantité est évidemment égale à $\Delta\ \beta_a^{15} = 0,87 - \beta$ (β, ionisation dans le mélange NO_3H + a H_2O). Ce n'est qu'une approximation, car il est très probable que la solvatation des ions (valeur de n, dans I_{bis} et I_{ter}) n'est pas la même aux deux concentrations.

Admettons toutefois, de façon approchée, que dans les mélanges déjà assez riches en eau ($c < 50$ %), les variations de solvatation des ions (en admettant que *n* croisse avec la dilution) donnent lieu à des effets thermiques négligeables eu égard aux autres phénomènes. Dans ces conditions, le passage de a = a à a = 15, correspondra à la transformation de $\Delta\ \beta\ \frac{15}{a}$, soit ($0,87 = \beta$) molécules de monohydrate en ions NO_3^-, H^+ à un certain degré de solvatation, et la chaleur dégagée lors de l'addition de (15 — a) mol. H_2O au mélange initial : 1 mol. NO_3H + a mol. H_2O sera proportionnelle au nombre de molécules de monohydrate ainsi transformées en ions (solvatés).

Posons que la chaleur d'ionisation (avec solvatation concomitante des ions) de 1 molécule monohydrate :



$$(NO_2OH.H_2O) + aq \rightarrow NO_3^- H^+ \; n \; H_2O$$

est égale à Q_i calories et est à peu près constante dès que n a dépassé une certaine valeur minimum. La chaleur dégagée au calorimètre lorsque l'on dilue le mélange de a à 15 molécules d'eau sera égale à :

$$\Delta \beta \times Q_i$$

Cette chaleur est connue expérimentalement, c'est ΔQ_a^{15} déduit des mesures de Becker et Roth. Si nos hypothèses sont exactes, on devrait donc trouver que, au moins approximativement $\dfrac{\Delta Q_a^{15}}{\Delta \beta_a^{15}}$ est à peu près constant quand a varie. Cette valeur constante Q_i devrait en outre être égale à celle qui a été déterminée dans le paragraphe précédent, d'après les mesures de Forsythe et Giauque, comme étant la chaleur de dilution infinie de 1 *molécule de monohydrate* : $Q_1 = 4.450$ calories.

Le tableau 3 (dernière colonne) rassemble les éléments du calcul de $\dfrac{\Delta Q_a^{15}}{\Delta \beta_a^{15}}$, lorsque a varie de 3 à 10.

Tableau 3

Dilution de l'acide nitrique depuis : $NO_3H + aH_2O$ à $NO_3H + 15\ H_2O$

Concentration		Δ Q cal	Coefficient d'ionisation β	$\Delta \beta_a^{15} = \beta_{15} - \beta_a$	$\Delta Q / \Delta \beta_a^{15}$
a	C %	(Becker et Roth)			
3	53,85	2120	0,32	0,55	3850
4,5	43,7	1000	0,50	0,37	2700
5,25	40	740	0,56	0,31	2400
6,37	35,4	515	0,65	0,22	2300
8,16	30	300	0,74	0,13	2300
10	26	135	0,82	0,06	2300
15	19	0	0,87	0	

Discussion des résultats

Il apparaît que :

1°) $\dfrac{\Delta Q}{\Delta \beta}$ est bien constant, tout au moins pour les acides nitriques de concentrations comprises entre 19 et 40 %.

2°) Que la constante : 2.300 calories environ est très différente de 4.450 calories, que nous avons calculée précédemment pour Q_1^∞.

On peut en conclure :

1°) Qu'il s'agit bien dans la gamme de ces mélanges (entre 20 % et 40 % en poids) d'une particule P se transformant en ions (solvatés) avec une chaleur moléculaire de transformation sensiblement constante. Autrement dit, ces mélanges doivent bien être correctement représentés par une formule du type :



$$\beta\,(NO^-_3,\ H^+ aq) + (1 - \beta)\,P + \delta\ H_2O$$

La transformation :



$$P \rightarrow NO^-_3 \; ; \; H^+ \; aq.$$

se faisant avec un ΔH d'environ — 2.300 calories.

2°) La particule P, n'est pas le monohydrate. Elle dégage en s'ionisant une quantité de chaleur très inférieure à celle de l'ionisation de 1 molécule de monohydrate.

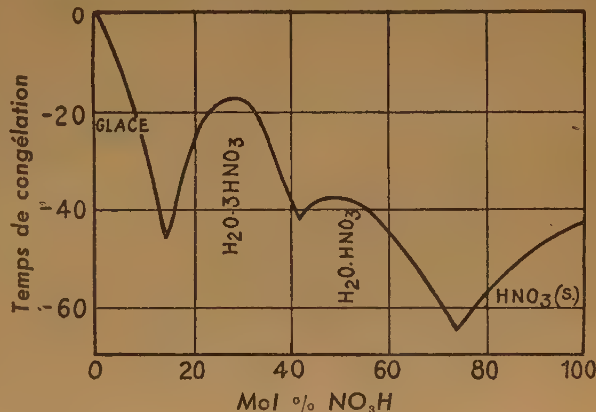


Figure 2. — Diagramme des phases du système H_2O-HNO_3.

L'hypothèse la plus simple est évidemment de supposer que cette particule est le trihydrate de la molécule covalente : $NO_2OH.\ 3\ H_2O$. On sait en effet que les points de fusion des mélanges NO_3H, H_2O (figure 2) indiquent l'existence de 2 hydrates à l'état solide, le mono- et le tri-. L'état d'hydratation beaucoup plus avancé du second justifierait que sa chaleur d'ionisation fût plus faible que celle du premier. Désignons par Q_1^∞ et Q_3^∞ les chaleurs de

dilution infinie de 1 molécule de mono et de trihydrate, c'est-à-dire les chaleurs dégagées dans les réactions :



$NO_3H.H_2O + aq \rightarrow NO_3^-, H^+, n_0 H_2O$. $Q_1^{\infty} = 4.450$ cal.

dilution infinie



$NO_3H. 3H_2O + aq \rightarrow NO_3^-, H^+, n_0 H_2O$ $Q_3^{\infty} = 2.300$ cal.

Q_3^{∞} sera évidemment inférieur à Q_1^{∞}, la différence étant la quantité de chaleur dégagée quand 1 molécule monohydratée se transforme en 1 molécule trihydrate, par fixation de 2 molécules H_2O. n_0 représente ici la solvatation d'ensemble des 2 ions NO_3^- et H^+ à l'état de dilution infinie. Nous avons déjà signalé que le raisonnement ci-dessus ne tient pas compte de ce que, dans les acides nitriques de concentrations comprises entre 20 et 40 %, la solvatation des ions existants est très probablement moindre qu'à la dilution infinie. Nous supposons, et la suite permettra de préciser un peu ce point, que les phénomènes thermiques liés à des variations de la solvatation des ions au-delà d'une solvatation initiale suffisante sont négligeables en première approximation.

La constante satisfaisante des valeurs de $\dfrac{\Delta Q_a^{15}}{\Delta \beta_a^{15}}$ valide cette hypothèse.

Le tableau 3 *bis* rassemble les résultats thermochimiques précédents.

Tableau 3 *bis*

Résultats thermochimiques

(Quantités de chaleur moléculaire Q_i^f)

Les indices (i, f) o, 1, 3, ∞ indiquent qu'il s'agit de 1 mol. NO_3H à l'état anhydre, monohydrate, trihydrate ou de dilution infinie i et f sont respectivement relatifs à l'état initial et l'état final. Q_i^f est la quantité de chaleur dégagée lors du passage du premier état au second.

Q_0^{∞}	Q_0^1	Q_0^3
7.971 ± 10 cal. (F et G.)	~3.500 cal.	~5.650 cal.
Q_1^{∞}	Q_1^3	
~4.450 cal.	~2.150 cal.	
Q_3^{∞}		
~2.300 cal.		

Notons enfin que dans le cadre de nos hypothèses, la chaleur dégagée quand on transforme 1 molécule monohydrate en 1 molécule trihydrate est :

$$Q_1^3 = 4.450 - 2.300 = 2.150 \text{ cal.}$$

Comparaison des résultats précédents avec les spectres d'absorption dans l'ultra-violet des mélanges.

L'examen du tableau 3 indique que $\dfrac{\Delta Q}{\Delta \beta}$ est

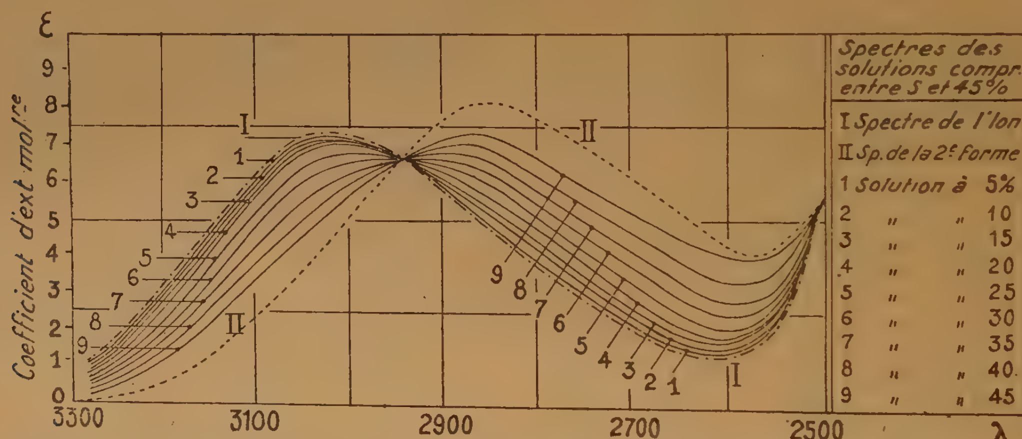


Figure 3. — Coefficient d'extinction moléculaire ε des mélanges NO_3H — H_2O en fonction de λ : concentrations (pondérales en NO_3H) comprises entre 5 et 45 %, d'après Dalmon [8].

constant tant qu'on ne dépasse pas une concentration d'environ 40 %. Au-delà, il croît. Ceci signifie qu'aux concentrations supérieures, tout l'acide non ionisé n'est pas sous la forme tri-hydrate, une partie existe sous forme du monohydrate, d'où un dégagement de chaleur (dans les mêmes conditions) supérieur.

Ceci est à rapprocher des résultats obtenus par R. Dalmon [8] par étude de l'absorption dans l'ultra-violet des solutions NO_3H, H_2O. Les figures 3 et 4 tirées des travaux de Dalmon, en illustrent l'essentiel :

1°) Entre 0 et 40 % de concentration pondérale, les mélanges obéissent à la loi de BEER dans le cas de 2 *particules absorbantes*. L'une d'elles est certainement l'ion NO_3^- dont DALMON donne la courbe des coefficients d'extinction en fonction de la longueur d'onde. La seconde, plus ambiguë, est supposée être une « forme hydratée » de l'acide nitrique. Les conclusions du paragraphe précédent sont en plein accord avec celles de DALMON. Nous avions pensé d'abord qu'il s'agissait du monohydrate, au moment où nous supposions que les solutions à toutes concentrations ne contenaient que les particules :



NO_2OH, $NO_2OH.H_2O$ NO_3^-, H^+, aq. et H_2O

D'après les conclusions précédentes, nous identifierons cette forme avec le trihydrate de la molécule covalente, nous réservant d'achever plus loin la démonstration.

2°) Au-delà de 40 %, les courbes d'absorption de DALMON indiquent la présence de plus de deux particules absorbantes et n'avaient pu alors être exploitées.

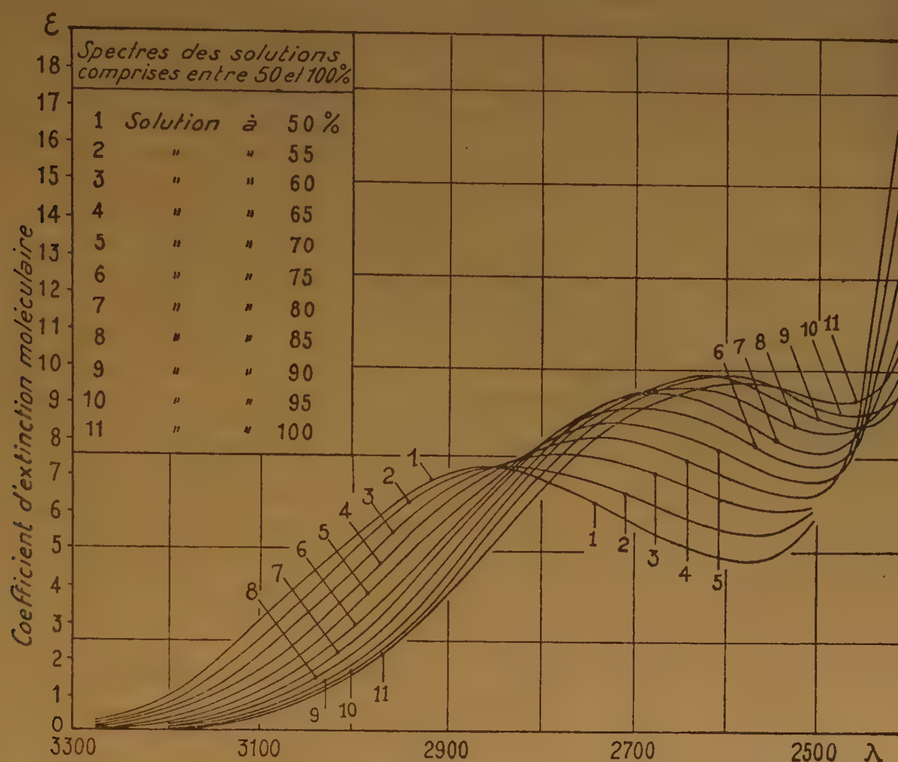


Figure 4. — Coefficient d'extinction moléculaire ε des mélanges NO_3H — H_2O en fonction de λ : concentrations (pondérales en NO_3H) comprises entre 50 et 100 %, d'après DALMON [8].

III) LES ÉQUATIONS D'ÉQUILIBRE DANS LES MÉLANGES NO_3H, H_2O

Dans ce qui précède, on a établi l'existence du monohydrate dans les solutions concentrées de NO_3H, on montrait que les résultats étaient compatibles avec une équation d'équilibre :



$$NO_3H + H_2O \leftrightharpoons NO_3H.H_2O$$

dont la constante $K = \dfrac{[NO_2OH]\ [H_2O]}{[NO_3H]\ [H_2O]}$ était trouvée de l'ordre de 35.

Ce n'était là qu'une approximation, si l'on se rapporte au tableau 2, on voit que les valeurs de *m* calculées dépassent rapidement l'unité (caractéristique du mono-hydrate) dès que la concentration tombe en-dessous de 80 %. A la lumière des conclusions précédentes, il était naturel de penser, qu'en-dessous de cette concentration, des quantités non négligeables de tri-hydrate sont présentes, et que ces mélanges doivent se formuler :



$$\alpha\ NO_2OH + \beta\ [NO_3^-\ H^+\ aq] + \gamma_1\ (NO_3H.H_2O) + \gamma_3\ (NO_3H.3\ H_2O) + \delta\ H_2O$$

Dans le travail précité, on n'avait pas tenu compte du trihydrate ($\gamma_3 = 0$), en sorte qu'on trouvait une valeur de *m* comprise entre 1 et 3, selon les proportions des 2 hydrates, aux concentrations étudiées.

Il était donc nécessaire de reprendre les calculs sur les bases suivantes, dont il faut s'assurer qu'elles permettent de représenter convenablement les propriétés de l'ensemble des solutions depuis les diluées jusqu'aux très concentrées.

1°) La composition des mélanges NO_3H, H_2O peut être formulée :



$$\alpha\ NO_3H + \beta\ [NO_3^-,\ H^+\ n\ H_2O] + \gamma_1\ N_1 + \gamma_3\ N_3 + \delta\ H_2O$$

N_1 et N_3 sont l'abrégé des molécules de monohydrate et de trihydrate — *n* représente la solvatation d'ensemble des 2 ions dans le mélange considéré. Cette formulation est rapportée à 1 molécule totale NO_3H. Les coefficients α, β, γ_1, γ_3, δ varient avec la concentration du mélange. Celle-ci sera exprimée soit par *c*, la concentration pondérale (cg. NO_3H dans 100 g. mélange) soit par *h*, nombre de molécules d'eau pour 1 mol. NO_3H.

On a donc :

$$\alpha + \beta + \gamma_1 + \gamma_3 = 1$$
$$\delta + n\ \beta + \gamma_1 + 3\ \gamma_3 = h$$

Cette dernière équation ne servira qu'au calcul de *n*.

2°) Les molécules d'acide nitrique « libre », NO_2OH, des 2 hydrates et celles de H_2O « libres » existent sous la dépendance de 2 équations d'équilibre :



$$NO_3H + H_2O \leftrightharpoons NO_3H.H_2O$$



$$NO_3H.H_2O + 2\ H_2O \leftrightharpoons NO_3H.\ 3\ H_2O\ (*)$$

de constantes respectives K_1, K_3.

On connaît pour ces mélanges, les tensions de vapeur partielles p_N et p_H de NO_3H et H_2O, mesures faites *à 25°;* c'est à peu près la température à laquelle les mesures d'ionisation par effet Raman ont été faites. Il est à noter que dans les mélanges très concentrés, p_{H_2O} très faible est déterminé avec une erreur relative importante. Il en est de même pour pNO_3H en-dessous d'une certaine concentration. Au contraire, dans ces mêmes domaines respectifs p_{NO_3H} et p_{H_2O} sont mesurés avec une précision satisfaisante. Les deux tensions de vapeur ne sont connues convenablement à la fois que pour les mélanges de concentration moyenne. Le nombre total de particules dans un mélange (molécules, hydrates, ions) est :

$$N = 1 + \beta + \delta$$

Les concentrations moléculaires vraies de NO_2OH et H_2O dans les mélanges sont donc égales à :

$$C_N = \frac{\alpha}{N} \qquad C_{H_2O} = \frac{\delta}{N}$$

On posera que pour ces *molécules*, les concentrations moléculaires sont égales à l'activité thermodynamique a_N ou a_H

$$\frac{\alpha}{N} = \frac{p_N}{p_N^o} = a_N \qquad \frac{\delta}{N} = \frac{p_H}{p_H^o} = a^H$$

p_N^o et p_H^o tensions de vapeur de NO_3H et H_2O purs à même température.

On assimile donc les vapeurs au gaz parfait, ce qui n'introduit pas d'erreur sensible.

Processus des calculs

Reprenons la formulation des mélanges :



$$\alpha\ NO_3H + \beta\ (NO_3^-,\ H^+\ n\ H_2O) + \gamma_1\ N_1 + \gamma_3\ N_3 + \delta\ H_2O$$

β est connu à toutes les concentrations par les mesures d'ionisation (effet Raman, voir plus haut). Les inconnues sont α, γ_1, γ_3, δ et n. On dispose de six équations pour les calculer :

$$\alpha + \beta + \gamma_1 + \gamma_3 = 1 \qquad (1)$$

$$\delta + n\ \beta + \gamma_1 + 3\ \gamma_3 = h \qquad (2)$$

$$\frac{\alpha}{1 + \beta + \delta} = \frac{p_N}{p_N^o} \qquad (3)$$

$$\frac{\delta}{1 + \beta + \delta} = \frac{p_H}{p_H^o} \qquad (4)$$

et les deux équations d'équilibre :

$$\frac{\gamma_1\ (1 + \beta + \delta)}{\alpha\delta} = K_1 \qquad (5)$$

$$\frac{\gamma_3\ (1 + \beta + \delta)^2}{\gamma_1 \delta^2} = K_3 \qquad (6)$$

Si l'on part de valeurs déterminées (par essais et tâtonnements) de K_1 et K_3, on dispose donc d'une

(*) On pourrait aussi bien prendre comme seconde équation :



$$NO_3H + 3\ H_2O \rightleftharpoons NO_3H.\ 3\ H_2O$$

équation supplémentaire qui permet un contrôle des résultats obtenus. Les calculs préalables ont conduit à fixer :

$$K_1 = 45$$
$$K_3 = 12$$

Résultats

1°) *Mélanges contenant moins de 70 % (en poids) de NO_3H.* — Dans ce domaine de concentrations, la tension de vapeur d'eau est grande et peut être mesurée avec une bonne précision. On utilise les équations 1, 2, 4, 5, 6 pour calculer les 5 inconnues. On peut alors calculer l'activité de l'acide nitrique $a_N = \frac{p_N}{p_N^0}$ grâce à l'équation 3, ce qui permet un contrôle de la valeur des hypothèses.

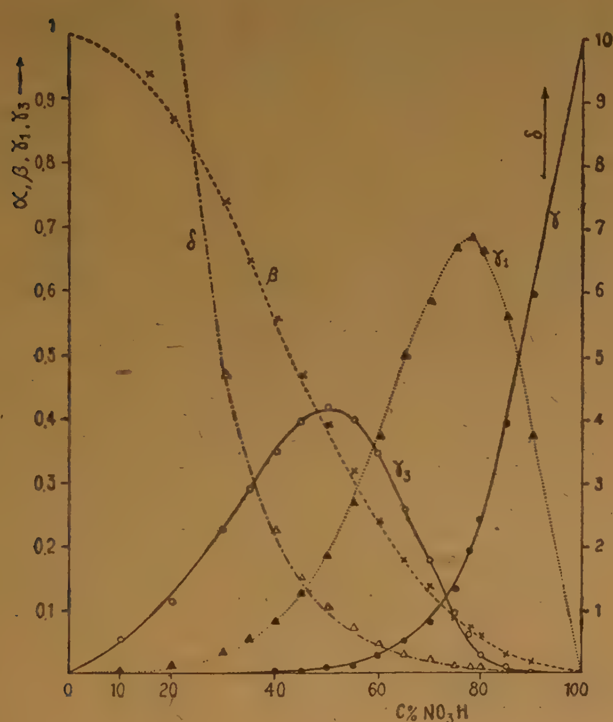


Figure 5.

Variations de
- α (nombre de mol. de NO_2OH)
- β (nombre d'ions NO_3^-)
- γ_1 (nombre de mol. de $NO_3H.H_2O$)
- γ_3 (nombre de mol. de $NO_3H.3H_2O$)
- δ (nombre de mol. de H_2O libres)

en fonction de la concentration (pondérale) en NO_3H (α, β, γ_1, γ_3, δ sont rapportées à 1 mol. totale NO_3H).

Le tableau 4 *bis* rassemble les résultats. On constate que a_N calculé est en très bon accord avec a_N expérimental (colonnes 9 et 10). Pour les mélanges contenant moins de 50 % de NO_3H, p_N est trop faible (moins de 4/1000) pour être déterminé expérimentalement.

2°) *Mélanges de concentrations comprises entre 75 et 90 % de NO_3H.* — C'est alors p_N qui est élevé et mesuré avec précision. On se sert des équations 1, 2, 3, 5, 6. L'équation 4 permet de calculer l'activité de l'eau. Le tableau 4 rassemble les résultats. Les colonnes 9 et 10 permettent de comparer a_H expérimental et a_H calculé. L'accord est également satisfaisant.

Tableau 4

C	β	h	a_n expér	α	γ_1	γ_3	δ	a_h Calc.	a_h expér.
90 %	0,02	0,39	0,58	0;60	0,38	0,001	0,014	0,014	0,01
85	0,03	0,62	0,37	0,39	0,57	0,007	0,03	0,032	0,02
80	0,06	0,87	0,21	0,24	0,67	0,03	0,07	0,06	0,05
78	0,075	0,99	0,17	0,19	0,69	0,05	0,09	0,08	0,07
75	0,09	1,17	0,11	0,13	0,67	0,10	0,14	0,11	0,09

Tableau 4 *bis*

C	β	h	a'_h expér.	α	γ_1	γ_3	δ	a_n calc	a_n expér.
70 %	0,14	1,5	0,16	0,08	0,59	0,18	0,22	0,06	0,06
65	0,18	1,88	0,21	0,05	0,50	0,26	0,31	0,03	0,03
60	0,24	2,3	0,28	0,03	0,37	0,35	0,48	0,02	0,02
55	0,32	2,86	0,35	0,017	0,27	0,40	0,71	0,008	0,01
50	0,39	3:5	0,43	0,010	0,19	0,41	1,05	0,004	0 006
45	0,47	4,28	0,51	0,006	0,13	0,40	1,53	»	»
40	0,56	5,25	0,59	0,003	0,08	0,35	2,23	»	»
35	0,65	6,5	0,66	»	0,05	0,30	3,29	»	»
30	0,74	8,16	0,73	»	0,03	0,23	4,7	»	»
20	0,87	14	0,83	»	0,04	0,12	9,3	»	»
10	0,94	31,5	0,93	»	0,005	0,062	25,8	»	»

La figure 5 illustre ces résultats.

3°) D'après le tableau 4, le mélange stoechiométrique NO_3H, H_2O (c = 77,7 %) s'écrit un peu différemment de la représentation (B) que nous lui avons donnée précédemment (pour le calcul de Q_0^1), et qui ne tient pas compte de la présence, en quantité faible, de trihydrate. Le calcul de Q_0^1 repris, en prenant pour valeurs de α, γ_1, γ_3, celles indiquées sur le tableau 4, conduit pour Q_0^1 à une valeur voisine de 3.500 calories, ce qui justifie ce chiffre, adopté précédemment.

Examen des résultats.

1°) On constate (tableaux 4 et 4 *bis* ou figure 5) que dans les mélanges à moins de 40 % en poids de

NO_3H, il n'y a à peu de chose près que du trihydrate et des ions. Autrement dit, dans ces solutions, les quantités des espèces chimiques : $NO_2OH.H_2O$ et surtout NO_2OH sont très faibles. Ceci est en complet accord avec les résultats obtenus par R. DALMON [8] par absorption ultra-violette et avec les résultats thermochimiques précédents.

2°) Vers 85 % de concentration nitrique, la forme trihydrate ne subsiste qu'en quantités très faibles. Par ailleurs, la molécule NO_2OH n'apparaît en quantité notable ($\alpha > 1$ %) qu'à partir des concentrations supérieures à 50 %.

IV) EXAMEN DES RÉSULTATS OBTENUS PAR R. DALMON SUR L'ABSORPTION DES MÉLANGES $NO_3H.H_2O$, DANS L'ULTRA-VIOLET.

On a indiqué plus haut que R. DALMON [8] a étudié l'absorption dans l'ultra-violet, des mélanges HNO_3-H_2O, dans tout le domaine de concentrations. Cet auteur a observé qu'aux erreurs expérimentales près, constitué par des molécules NO_2OH, on sait en effet [12], [13] qu'une autoprotolyse



$$2\,NO_2OH \leftrightharpoons NO_3H_2^+ + NO_3^- \leftrightharpoons NO_2^+ + NO_3^- + H_2O$$

fait apparaître dans cet acide, de faibles quantités des ions NO_2^+ et NO_3^-. D'après l'intensité des raies RAMAN de ces ions dans les spectres d'acide à 100 %, on peut évaluer à 1 ou 2 % (*) la proportion des molécules NO_2OH ainsi transformées. Étant donné les erreurs attachées, aussi bien aux mesures de coefficient d'extinction moléculaire de DALMON, qu'à nos coefficients α, β, γ_1, γ_3, il serait vain de chercher à corriger le spectre de l'acide à 100 % et l'on admettra qu'il se confond avec le spectre de la molécule NO_2OH, figure 4 (courbe 11).

On dispose donc des spectres de :



$$NO_3^- \;,\quad NO_2OH.3\,H_2O \quad \text{et} \quad NO_2OH$$

Désignons par ε_{N^-}, ε_{N_3} et ε_N les coefficients d'extinctions moléculaires de ces trois espèces, pour la longueur d'onde λ, et par ε_{N_1} celui du monohydrate, pour le moment inconnu.

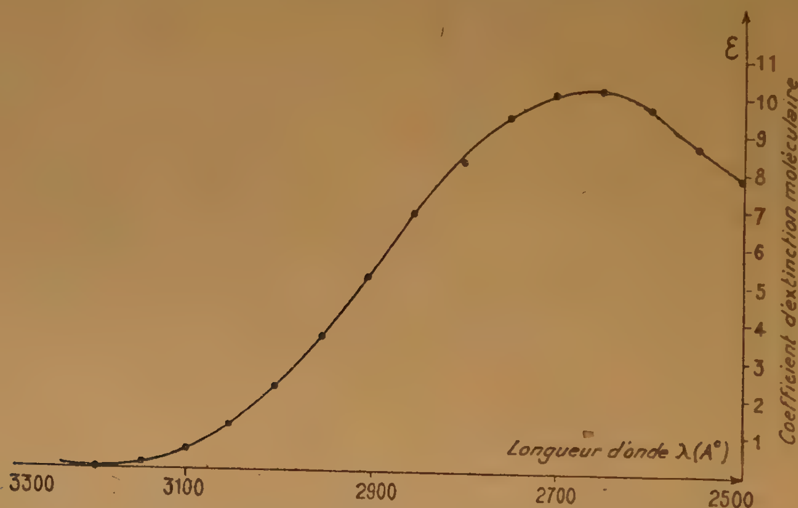


Figure 6. — Coefficient d'extinction moléculaire du monohydrate $NO_3H.H_2O$, en fonction de la longueur d'onde (calculé à partir du coefficient d'extinction moléculaire déterminé par DALMON [8] pour la concentration c = 85 %).

et dans les mélanges de concentration inférieure à 40 % de HNO_3 (en poids), les courbes d'absorption permettent de conclure à l'existence de deux particules absorbantes. L'une d'elles est évidemment l'ion NO_3^-, nous avons identifié la seconde avec le trihydrate. La figure 3 donne les courbes d'absorption de ces deux particules. Par ailleurs, DALMON a déterminé le spectre d'absorption de l'acide pur : NO_3H à 100 %. L'acide à 100 % n'est pas rigoureusement

Ceci étant, on constate dans le tableau 4 qu'à la concentration de 85 %, l'acide ne contient pratiquement plus de tri-hydrate. DALMON a déterminé le spectre d'absorption de ce mélange. Soit ε le coefficient d'extinction moléculaire mesuré par cet auteur

(*) Ceci vient d'être confirmé par les travaux de R. J. GILLESPIE, E. D. HUGUES et C. K. INGOLD, effectués par cryoscopie[14].

(pour une longueur d'onde λ). On aura (tableau 4) :

$$\varepsilon = 0{,}03\ \varepsilon_{N^-} + 0{,}39\ \varepsilon_N + 0{,}57\ \varepsilon_{N_1}$$

d'où :

$$\varepsilon_{N_1} = \frac{\varepsilon - 0{,}03\ \varepsilon_{N^-} - 0{,}39\ \varepsilon_N}{0{,}57}$$

On peut donc déterminer ε_{N_1}, coefficient d'extinction du monohydrate en fonction de la longueur d'onde. La figure 6 représente les résultats obtenus.

Nous avons maintenant les valeurs des coefficients d'extinction moléculaire des différentes particules absorbantes que nous supposons exister dans les mélanges. Il s'agit de vérifier que ces données, jointes à notre hypothèse de constitution des mélanges, s'accordent avec l'ensemble des résultats d'absorption ultra-violette et permettent de les interpréter.

Auparavant, nous allons examiner la précision de l'ensemble des résultats expérimentaux sur lesquels s'appuie ce travail.

Précision des résultats expérimentaux.

On s'est servi dans le travail qui a conduit aux déterminations des coefficients α, β, γ_1, γ_3:

1º) Des valeurs du coefficient d'ionisation β aux différentes concentrations. Les mesures par effet Raman de Redlich et Bigeleisen et nous-même sont en bon accord. Celles des premiers auteurs, obtenues par comparaison directe de l'intensité de la raie 1.050 cm^{-1} (ion NO_3^-) à celle qu'on mesure sur les spectres des solutions de nitrates minéraux sont certainement les meilleures. On peut admettre que dans le domaine des valeurs de β supérieures à 0,1, l'erreur relative sur β est de l'ordre de quelques %. Les auteurs précités ont fait pour chaque mélange 3 ou 4 déterminations spectrophotographiques de β, et ils ont pris la valeur moyenne. Nous reproduisons ci-dessous quelques-uns de leurs résultats :

c = 24,5 % α = 0,80 α = 0,86 α = 0,84 α = 0,86
Moyenne : 0,84

c = 44 % α = 0,485 α = 0,435 α = 0,496
Moyenne : 0,49

Pour les valeurs les plus faibles de β, c'est-à-dire aux concentrations élevées, il y a lieu de penser que l'erreur relative est supérieure.

2º) *Détermination des tensions de vapeur.*

Celles-ci ont été mesurées dans notre laboratoire par M. R. Vandoni. Les mesures ont fait l'objet d'une attention et d'une critique toute particulière. Elles sont en bon accord dans l'ensemble avec celles d'autres auteurs, notamment celles de G.-L. Wilson et F.-D. Miles [15]. Nous publierons prochainement une note plus détaillée à ce sujet, dans laquelle sera inclus le contrôle des résultats par la formule de Duhem-Margules. Les mesures des pressions partielles ont été faites, évidemment, par une méthode dynamique. Dans le distillat, on dose NO_3H, l'eau est obtenue par différence. Il apparaît que p_{NO_3H} est déterminé avec plus de précision que p_{H_2O}. Toutefois, dès que les pressions partielles tombent en dessous de 0,5 mm, les erreurs relatives sur les deux deviennent très notables. Les activités $\left(\frac{p}{p_0}\right)_{NO_3H}$ et $\left(\frac{p}{p_0}\right)_{H_2O}$ ne sont donc connues (surtout pour H_2O) d'une manière satisfaisante que lorsqu'elles ne sont pas trop faibles.

3º) *Température des mesures.*

Les tensions de vapeur ont été mesurées à 25º C. C'est à peu près la température à laquelle sont obtenus les spectres Raman dans les conditions usuelles.

Les mesures de Dalmon, sur l'absorption ultraviolette ont été faites au contraire, à quelques degrés centigrades.

Selon Rao [2] ceci peut suffire à faire varier légèrement le coefficient d'ionisation, et cela d'une quantité qui peut être supérieure à l'erreur propre des mesures.

Toutefois, Rao a bien montré que l'ionisation croît lorsque s'abaisse la température, alors qu'au contraire, Dalmon trouve des coefficients d'ionisation inférieurs à ceux de Redlich et aux nôtres. Sa méthode de détermination était d'ailleurs imprécise et ne donnait qu'un ordre de grandeur approché, ainsi qu'en témoigne un essai, choisi au hasard, relatif à l'acide à 40 %.

λ	3280	3200	3100	3000	2900	2800	2700	2600	2550
β	0,7	0,61	0,62	0,62	0,57	0,62	0,61	0,52	0,7

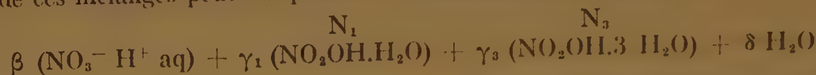
Nous avons préféré, malgré la différence de température, réintroduire dans l'interprétation de ses courbes expérimentales (ε en fonction de λ) les coefficients déduits des différentes mesures faites à 25º, et notamment les coefficients d'ionisation β.

Ceci nous a amené à recalculer la courbe ε, λ du trihydrate, avec les chiffres du tableau 4.

Courbe d'absorption du trihydrate.

1°) Négligeant les quantités extrêmement faibles de NO_2OH libre (faisant $\alpha = 0$), nous avons ainsi repris les courbes de Dalmon pour les acides à : 30 %, 40 % et 55 %.

La composition de ces mélanges peut s'exprimer :



$$\beta\ (NO_3^-\ H^+\ aq) + \gamma_1\ \overset{N_1}{(NO_2OH.H_2O)} + \gamma_3\ \overset{N_3}{(NO_2OH.3\ H_2O)} + \delta\ H_2O$$

Soit ε le coefficient d'extinction moléculaire d'un tel mélange :

$$\varepsilon = \beta\varepsilon NO_3^- + \gamma_1\ \varepsilon N_1 + \gamma_3\ \varepsilon N_3$$

d'où :

$$\varepsilon N_3 = \frac{\varepsilon - \beta\varepsilon NO_3^- - \gamma_1\ \varepsilon N_1}{\gamma_3}$$

2°) Examen de ces résultats.

Les courbes ont bien la même allure générale et notamment la même position du maximum d'absorption, pour λ = 2.850 Å. Elles diffèrent par l'ordonnée du maximum. Or celle-ci dépend essentiellement du diviseur γ_3.

Le tableau 4 *bis* indique dans l'acide à 30 % γ_3 = 0,23. Une faible erreur sur le β déterminé par effet Raman (0,74), peut faire varier de ± 10 % cette valeur de γ_3, et par suite la valeur du maximum. Pour les mélanges de concentration inférieure à 30 %, γ_3 est plus petit que 0,1 et les erreurs qu'il comporte, peuvent introduire dans le calcul de εN_3 par l'équation précédente des imprécisions considérables. Nous avons retenu dans ce qui suit les valeurs de εN_3 déterminées à partir de l'acide à 55 % (courbe 1 de la figure 7). C'est en effet à cette concentration que γ_3 est le plus grand, et que l'erreur dont il est affecté joue le moins sur les valeurs de εN_3. Le tableau donne εN_3 en fonction de λ, ainsi déterminé.

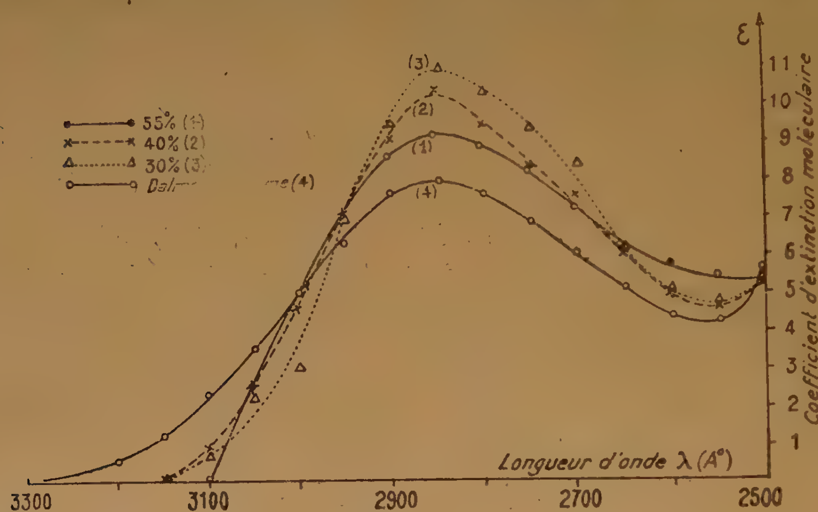


Figure 7. — Coefficient d'extinction moléculaire en fonction de la longueur d'onde, du trihydrate $NO_3H.3H_2O$, calculé à partir des valeurs de ε déterminées par Dalmon [8] pour les solutions à 55, 40, 30 %.

Des courbes de Dalmon, on déduit donc εN_3 aux différentes longueurs d'onde. Sur la figure 7, les courbes 1, 2, 3 représentent εN_3 en fonction de λ. La courbe 4 est celle que Dalmon avait directement calculée (en même temps que ses coefficients d'ionisation) pour la « forme hydratée ».

Tableau 5

Coefficient d'extinction moléculaire du trihydrate : $NO_2OH.3\ H_2O$

λ	3050	3000	2950	2900	2850	2800	2750	2700	2650	2600	2550	2500
εN_3	2,53	4,70	7,17	8,71	9,20	8,93	8,20	7,25	6,15	5,72	5,38	5,13

Courbe d'absorption du monohydrate : $NO_2OH.H_2O$.

On a donné dans ce qui précède la courbe d'absorption de la forme monohydrate (εN_1 en fonction de λ), calculée à partir de l'acide à 85 %, qui d'après le tableau 4 ne contient pratiquement pas de trihydrate. Disposant maintenant de la courbe d'absorption du trihydrate, il est possible de calculer à partir des courbes d'absorption de DALMON pour les acides moins concentrés, d'autres séries de valeurs εN_1. ε étant le coefficient d'extinction moléculaire mesuré par DALMON pour un acide à C %, on aura :

$$\varepsilon = \alpha\varepsilon N + \beta\varepsilon NO_3^- + \gamma_1\, \varepsilon N_1 + \gamma_3\, \varepsilon N_3$$

D'où pour le monohydrate :

$$\varepsilon N_1 = \frac{\varepsilon - \alpha\varepsilon N - \beta\varepsilon NO_3^- - \gamma_3\, \varepsilon N_3}{\gamma_1} \qquad \text{(a)}$$

Sur la figure 8, les courbes 1, 2, 3 représentent les valeurs de εN_1, coefficient d'extinction moléculaire de la forme monohydrate, respectivement déduites des courbes $\varepsilon = f(\lambda)$ déterminée par DALMON pour les acides à 65 - 70 - 85 % (celle-ci déjà donnée plus haut), grâce à l'équation (a). L'accord est excellent entre les trois séries de valeurs. Le tableau 6 rassemble les valeurs de εN_1 déduites de la courbe moyenne.

Conclusion sur l'examen de l'absorption dans l'ultra-violet des mélanges HNO_3, H_2O

De ce qui précède, on peut conclure que la représentation des mélanges qui a été indiquée dans la seconde partie de ce mémoire, trouve une confirmation dans sa confrontation avec les résultats de leur absorption ultra-violette. On ne pouvait s'attendre à un accord meilleur étant donné que les températures diffèrent d'une vingtaine de degrés centigrades entre ces dernières déterminations et celles qui ont servi à établir nos calculs (tensions de vapeur, ionisation). Cette différence de température affecte certainement un peu, aussi bien l'ionisation que la formation des hydrates. On notera que l'accord enregistré couvre la presque totalité du domaine des concentrations. Nous allons examiner maintenant les deux extrémités de ce domaine.

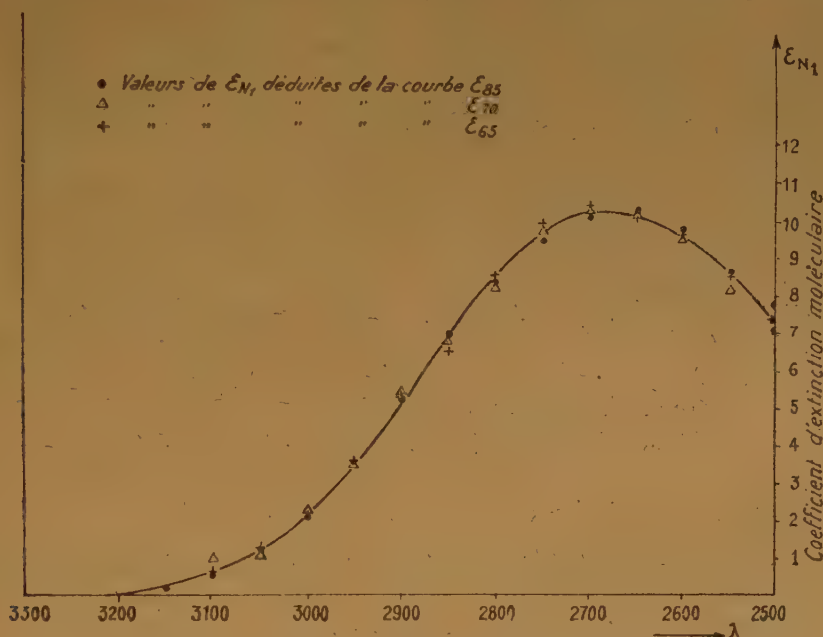


Figure 8. — Coefficient d'extinction moléculaire en fonction de la longueur d'onde, du monohydrate $NO_3H.H_2O$, calculé à partir des valeurs de ε déterminées par DALMON [8] pour les solutions à 85 %, 70 %, 65 %.

Pour les différentes longueurs d'onde, tout est connu au 2e membre :

ε : mesures de DALMON :

α, β, γ_1, γ_3, coefficients du tableau 4, pour la concentration choisie.

εN, εNO_3^- coefficients d'extinction moléculaire mesurés par DALMON, pour l'ion NO_3- et la molécule NO_2OH.

εN_3 Tableau 5.

TABLEAU 6

Coefficient d'extinction moléculaire du monohydrate $NO_2OH.H_2O$

εN_1	3200	3150	3100	3050	3000	2950	2900	2850	2800	2750	2700	2650	2600	2550	2500
λ	0,03	0,19	0,56	1,22	2,12	3,55	5,25	6,96	8,33	9,48	10,11	10,20	9,75	8,62	7,83

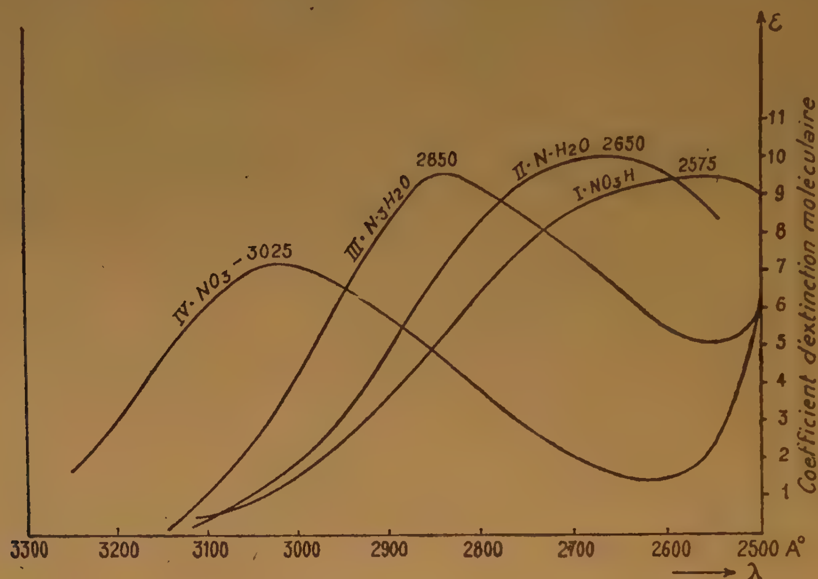


Figure 9. — Coefficient d'extinction moléculaire de NO_3H pur (DALMON) en fonction de la longueur d'onde :
du monohydrate $NO_3H.H_2O$,
du trihydrate,
de l'ion NO_3^- (DALMON).

La figure 9 rassemble les spectres des différentes espèces chimiques qui ont été étudiées ci-dessus. On constate que les positions des maxima d'absorption se déplacent systématiquement vers les grandes longueurs d'onde quand la molécule initiale NO_2OH se transforme successivement en mono, trihydrate, et enfin en ion.

V) REMARQUES. SOLVATATION DES IONS. EXISTENCE D'UN « DEMI-HYDRATE » DANS LES MÉLANGES LES PLUS CONCENTRÉS.

a) Il est nécessaire de faire ici la remarque suivante :

Nous n'avons pas fait figurer les valeurs de *n*, dans les tableaux 4 et 4 *bis*. Celles-ci, déduites de l'équation :

$$h = \beta n + \gamma_1 + 3\gamma_3 + \delta$$

ne sont obtenues, pour chaque concentration, qu'à la fin du calcul (équations 1, 3, 4, 5, 6, 2[e] partie de ce mémoire). Elles intègrent donc toutes les erreurs (sur β, sur les tensions de vapeur, sur les constantes K_1 et K_3). Elles sont rassemblées ci-dessous (tableau 7).

TABLEAU 7

C	n	n/aH	C	n	n/aH
90	— 0,3	»	50	2,6	6
85	— 0,15	»	45	3	5,9
80	0,8	»	40	3,4	5,7
75	0,7	»	35	3,6	5,4
70	1	6,2	30	3,7	5,1
65	1,5	7,1	20	5,2	6,2
60	1,6	5,7	10	5,9	6,3
55	2,1	6			

Solvatation n des ions (NO_3^-, H^+ n H_2O) déterminée aux différentes concentrations pondérales. Quotient n/a_H de cette solvatation à l'activité p/p_0 de l'eau.

b) *Mélanges très concentrés. Existence d'un demi-hydrate.*

Le tableau 7 indique que n est trouvé inférieur à l'unité dans les mélanges concentrés ($c > 70$ %). Or, on serait tenté de le supposer nécessairement supérieur à 1, si l'on admet que le proton ne peut exister à l'état moins hydraté que H^+ (H_2O).

Il faut remarquer d'abord que dans les mélanges incriminés, l'ionisation est très faible, et que l'effet RAMAN ne peut donner pour ces valeurs très petites de β qu'une valeur approchée sur laquelle l'erreur relative peut être considérable. Les valeurs calculées de n sont donc ici particulièrement suspectes d'imprécisions.

Toutefois, le fait que n est trouvé négatif pour les mélanges à 85 et 90 % ne peut être passé sous silence. Il semble s'accorder parfaitement avec les résultats cryoscopiques très récents de R.-J. GILLESPIE, E.-D. HUGUES et C.-K. INGOLD [15]. Ces auteurs ont établi, d'après un examen critique approfondi des courbes de points de fusion des solutions obtenues en dissolvant de petites quantités d'eau ou de N_2O_5 dans l'acide pur, que pour les mélanges très concentrés $c > 95$ %, tout se passe comme si les molécules NO_2OH formaient des complexes demi-hydrate : $2\ NO_3H.H_2O$.

Il est donc probable que dans les mélanges contenant des quantités insuffisantes d'eau, les molécules H_2O établissent des ponts, par liaison hydrogène entre deux molécules HNO_3, et que à mesure que le % d'eau croît, la proportion de ce demi-hydrate décroisse au profit du monohydrate.

Reprenons le mélange à 85 %, pour lequel l'ionisation β est prise égale à 0,03, et la valeur calculée de n : — 0,16.

Pour ramener à 1 (correspondant à NO_3^-, H_3O^+) cette valeur, il faudrait disposer pour les ions de :

$$0{,}03 \times 1{,}16 = 0{,}035$$

molécules d'eau supplémentaires.

Il suffirait pour cela de transformer les 0,57 molécules de monohydrate (valeur de γ_1 pour ce mélange), en :

$$0{,}50\ [NO_2OH.H_2O] + 0{,}07\ [NO_2.OH.1/2\ H_2O]$$

c'est-à-dire que dans ce mélange, 10 % environ du corps réputé ci-dessus « monohydrate » serait en réalité sous forme d'un « demi-hydrate ».

On conclurait donc à un équilibre, dans les mélanges très concentrés :



$$2\ [NO_2OH.H_2O] \leftrightharpoons 2\ NO_2OH.H_2O + H_2O$$

équilibre très fortement déplacé vers la gauche dès que l'on descend en dessous d'une concentration de 85 %.

Par ailleurs, dans les mélanges très concentrés, contenant donc très peu d'eau libre (δ très faible), on ne peut écarter totalement la possibilité d'une solvatation partielle des protons par les molécules NO_2OH (au lieu de H_2O) qui sont en grand excès. Autrement dit, il est possible que des ions $NO_3H_2^+$ existent, en quantité trop faible pour être décelés par la spectrographie RAMAN (en admettant qu'à la différence de l'ion H_3O^+ ils puissent l'être).

On admettra donc que dans les mélanges très concentrés, les valeurs calculées de n sont très médiocres, du fait :

1°) des imprécisions expérimentales ;

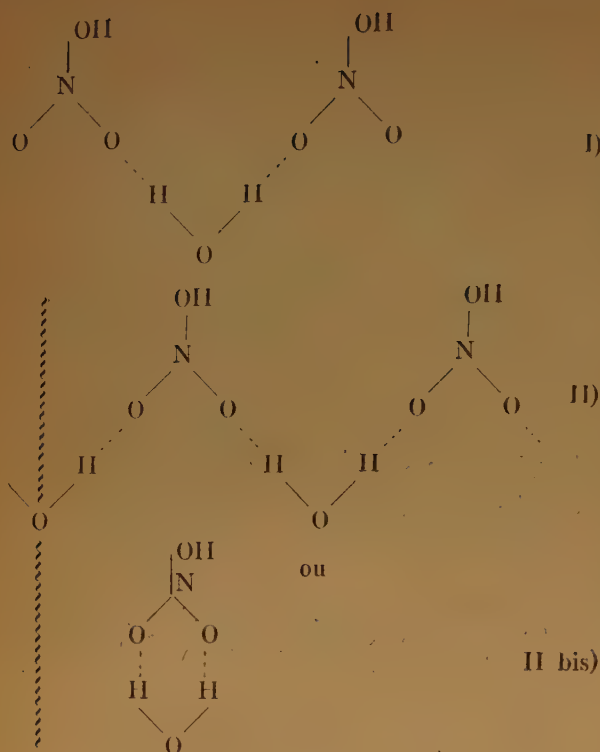
2°) qu'une partie de l'hydrate y existe sous forme demi-hydrate ;

3°) qu'il n'est pas exclu qu'un certain pourcentage de la très faible quantité d'ions H^+ présents, soit solvaté par des molécules NO_2OH au lieu de l'être par l'eau.

c) *Existence d'un « demi-hydrate » et spectres ultraviolets.*

On peut penser que les formes « demi-hydrate » et monohydrate sont susceptibles d'être distinguées par leur absorption dans l'ultra-violet. Si l'on imagine que dans le demi-hydrate, H_2O fait pont entre deux molécules nitriques (structure schématique I), alors que le monohydrate correspondrait à une structure schématique du type II ou II *bis*, compatibles avec les spectres RAMAN [4], la dissymétrie des liaisons hydrogène dans le demi-hydrate, et ses conséquences sur l'état de résonance du radical $- NO_2$, devrait influer sur l'absorption dans l'ultraviolet.

Dans son travail, plusieurs fois cité, R. DALMON a déterminé également les courbes d'absorption (ε, λ) pour les acides nitriques à 90 % et 95 %. Si rien de nouveau n'apparaissait à ces concentrations très élevées, on devrait pouvoir, des deux courbes correspondantes, déduire une courbe du monohydrate, comme on l'a fait plus haut, à partir des résultats du même auteur, pour les acides à 65, 70 et 85 %. Cette courbe devrait coïncider avec la courbe moyenne de la figure 8.



2°) Courbes calculées (comme précédemment) pour le monohydrate, à partir des courbes ε, λ de DALMON pour NO_3H à 90 % et 95 %.

On constate que ces dernières ne sont plus en coïncidence avec la courbe du monohydrate obtenue plus haut. Par ailleurs, les trois courbes se coupent sensiblement en un même point, ce qui signifie que deux particules absorbantes se trouvent vraisemblablement ici incluses sous le nom de monohydrate. Il est légitime d'attribuer la seconde, au demi-hydrate. Malheureusement, l'imprécision relative des courbes déduites de NO_3H à 90 et 95 %, ne saurait permettre une détermination valable de % des deux espèces. Rappelons seulement que dans le travail cryoscopique précité, GILLESPIE conclut que, pour les mélanges de concentrations supérieure ou égale à 95 % (en poids) toute l'eau sert à produire la forme demi-hydratée $2\,NO_2OH.H_2O$.

Remarque. — Dans les mélanges très riches en NO_3H, on sait ([13, 14]) que l'équilibre suivant intervient :



$$2\,NO_3H \leftrightharpoons N_2O_5 + H_2O \leftrightharpoons NO_3^- + NO_2^+ + H_2O$$

GILLESPIE évalue à environ 3 % la fraction de l'acide nitrique ainsi transformé dans l'acide pur (100 %) vers −40° C. Cette fraction diminue très vite :

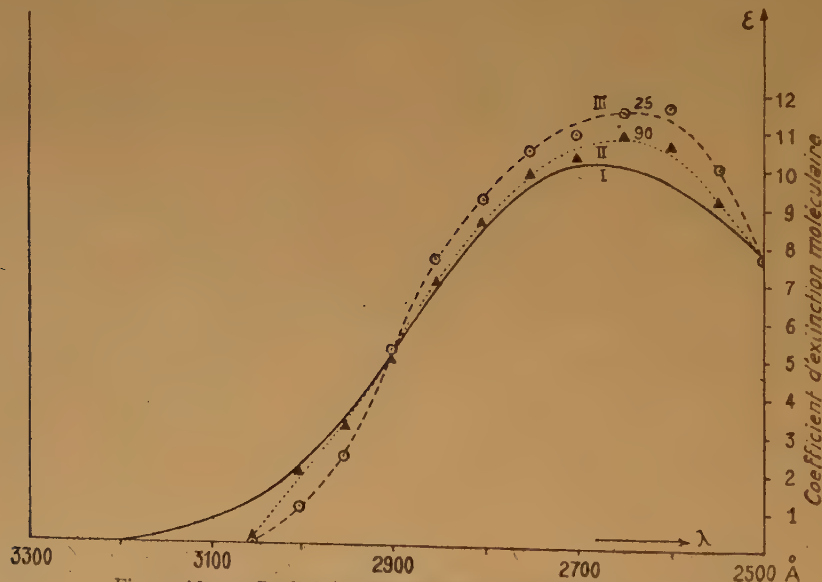


Figure 10. — Coefficient d'extinction moléculaire en fonction de la longueur d'onde, du monohydrate $NO_3H.H_2O$, et des valeurs calculées pour le monohydrate, à partir des courbes , λ de DALMON pour les solutions à 90 (▼) et 95 % (⊙).

Or, il n'en est rien. La figure 10 rassemble les courbes suivantes :

1°) Courbe du monohydrate.

la raie RAMAN 1.400 cm^{-1} caractéristique de l'ion NO_2^+ (et très fine et intense) disparaît dans les mélanges de concentration inférieure à 96 % environ.

Nous pensons donc, qu'en-dessous de 95 %, des quantités très faibles d'ions NO_3^- et NO_2^+ présentes, ne peuvent sensiblement influencer les spectres ultra-violets.

d) *Mélanges riches en eau. Solvatation des ions.*

L'imprécision sur *n* (nombre de molécules H_2O que l'on trouve fixées par solvatation sur les deux ions NO_3^-, H^+) est également grande pour les mélanges très riches en eau. C'est ainsi que pour le mélange à 10 %, l'activité de l'eau (p/p_0) a été trouvée égale à 0,93. Si au lieu de faire les calculs avec ce chiffre, on prend 0,94, on trouve :

$n = 1$ au lieu de $n = 5,9$

$\delta = 30,4$ au lieu de $\delta = 25,8$

Or, une erreur de 1 % sur la tension de vapeur de l'eau est de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale maximum possible. Dès que l'on atteint la concentration de 30 %, les valeurs de *n* sont au contraire, convenablement déterminées.

La 3e colonne du tableau 7 fait l'objet d'une remarque intéressante. On y a porté le rapport du nombre *n* de molécules que nos calculs et hypothèses conduisent à admettre comme solvatées sur les deux ions NO_3^-, H^+, à l'activité $a_h = p/p_0$ de l'eau dans les mélanges. On constate qu'aux concentrations inférieures à 70 % environ, ce rapport est sensiblement constant et égal à 6. Il serait plus élevé entre 70 et 80 % et illusoire au-dessus, puisque le calcul ne tient pas compte de la présence de « demi-hydrate » et d'autres phénomènes mentionnés plus haut.

On pourrait en conclure que, en dessous d'une certaine concentration, le nombre (nombre moyen) de molécules d'eau qui se fixent sur les ions est sensiblement proportionnel à l'activité de l'eau, c'est-à-dire à la facilité avec laquelle le mélange peut céder une molécule d'eau. Malheureusement les imprécisions déjà signalées sur les valeurs de *n*, dans les deux régions extrêmes de concentration, empêchent de pousser plus loin cet examen.

Laboratoire Central des Services chimiques, de l'Etat, Paris.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. Chédin. — *Annales de Chimie*, XI, 1937, p. 243.
(2) Rao. — *Indian J. of Physics*, XV, III, juin 1941.
(3) Redlich et Bigeleisen. — *Journ. of the Am. Ch. Soc.*, 1943, p. 1883.
(4) J. Chédin et S. Feneant. *C. R.*, **224**, 1947, p. 130.
(5) J. Chédin et S. Feneant. *C. R.*, **224**, 1947, p. 1424.
(6) J. Chédin, S. Feneant et R. Vandoni. — *C. R.*, **226**, 1948, p. 1722.
(7) J. Chédin, A. Tribot, et S. Feneant. — *C. R.*, **226**, 1948, 2068.
(8) R. Dalmon. — *Mém. Serv. Chim.* Tome 30, p. 141, (1943).
(9) Forsythe et Giauque. — *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 48, (1942).
(10) Rossini. — *Bur. Stand. Journ. Res.*, **6**, 791 (1931).
(11) Becker et Roth. — *Zeitschrift für physikalische Chemie*, A. 174, 1935, p. 104.
(12) C. K. Ingold, D. J. Millen et H. G. Poole. — *Nature*, **158**, 1946, p. 480.
(13) S. Feneant et J. Chédin. — *C. R.*, **224**, 1947, p. 1008.
(14) R. S. Gillespie, E. D. Hugues et C. K. Ingold. — *Journ. of Chem. Soc.*, **18**, 1950, p. 2552.
(15) G. L. Wilson et F. D. Miles. — *Transact. Farad. Soc.*, **36**, 1940, p. 356.

SUR UNE INTERPRÉTATION THÉORIQUE ET SUR LES CONDITIONS DE VALIDITÉ DE LA RÈGLE EMPIRIQUE DE BREDIG SELON LAQUELLE LES IONS ORGANIQUES ISOMÈRES ONT DES MOBILITÉS ÉGALES

par TALAT - ERBEN

(Institut de Chimie, Faculté de Mécanique appliquée, Université Technique d'Istanbul, Turquie)

Manuscrit reçu le 6-12-51

SOMMAIRE

BREDIG [1] a montré, expérimentalement, que deux ions organiques isomères ont des mobilités égales. Inspiré de l'idée audacieuse de LORENZ [2] d'appliquer au mouvement des ions la formule de STOKES, l'auteur se propose de montrer, par le présent travail, que la règle de BREDIG qui garda jusqu'ici un caractère empirique peut s'expliquer théoriquement en utilisant un modèle ionique ellipsoïdal et en appliquant l'expression, établie par OBERBECK [3], des coefficients de frottement principaux de translation pour un ellipsoïde en mouvement dans un fluide visqueux. Dans cette étude, on arrive à la conclusion que dans le cas de gros ions de formes très différentes, la règle de BREDIG perd sa validité.

Considérons un ion ellipsoïdal qui se meut dans un fluide visqueux sous l'action d'une force électrique. Désignons par *a, b, c* les demi-axes de l'ellipsoïde, par *u, v, w* les composantes suivant les mêmes axes de la vitesse de translation. Dans les conditions expérimentales où l'on mesure les mobilités, le mouvement de l'ion est assez lent pour que l'on puisse négliger dans les équations de NAVIER-STOKES les termes quadratiques par rapport aux vitesses. On peut également négliger les effets dus aux forces d'inertie agissant sur le fluide. Il s'ensuit que la résultante générale des forces de frottement qui s'opposent au mouvement de l'ion a pour composantes :

$$X = -f_1 u, \quad Y = -f_2 v, \quad Z = -f_3 w.$$

OBERBECK [3] a montré que les coefficients de frottement principaux f_1, f_2, f_3 sont donnés par les égalités :

$$f_1 = \frac{16\pi\eta}{S + a^2P}, \quad f_2 = \frac{16\pi\eta}{S + b^2Q}, \quad f_3 = \frac{16\pi\eta}{S + c^2R}$$

η étant la viscosité, et *P, Q, R, S* désignant quatre fonctions des éléments *a, b, c* de l'ellipsoïde. Dans le cas général d'un ellipsoïde quelconque, les fonctions *P, Q, R, S* sont des intégrales elliptiques ; mais pour un ellipsoïde *de révolution* (b = c), elles peuvent s'exprimer au moyen des transcendentes élémentaires. D'autre part, ces quatre fonctions sont liées entre elles par trois égalités linéaires, ce qui permet d'exprimer trois d'entre elles en fonction de la quatrième. La fonction *S* qui est la plus simple est donnée par l'égalité :

$$(1)\quad S = \int_0^\infty \frac{ds}{(b^2+s)\sqrt{a^2+s}} = \frac{2}{\sqrt{a^2-b^2}} \operatorname{arg\,ch} \frac{a}{b}$$

pour un ellipsoïde de révolution allongé (a>b), et par l'égalité :

$$(2)\quad S = \int_0^\infty \frac{ds}{(b^2+s)\sqrt{a^2+s}} = \frac{2}{\sqrt{b^2-a^2}} \operatorname{arc\,tg} \frac{\sqrt{b^2-a^2}}{a}$$

pour un ellipsoïde de révolution aplati (a<b).

Nous supposerons que l'ion se déplace dans la direction *Oa*. C'est, par exemple, le cas d'un anion organique à chaîne normale, dont la charge est située sur l'une de ses extrémités. Il n'y a donc à envisager que la seule composante *X*. Par conséquent, en posant X = he (*h*, champ électrique ; *e*, charge de l'ion) :

$$u = \frac{he}{f_1} = \frac{he}{16\pi\eta}(S + a^2P).$$

Mais *P* et *S* sont liés par la relation :

$$(a^2 - b^2)P + \frac{2}{a} = S.$$

Donc :

$$(3)\quad u = \frac{he}{16\pi\eta}\left[\left(1 + \frac{a^2}{a^2-b^2}\right)S - \frac{2a}{a^2-b^2}\right].$$

Désignons par α le rapport du demi-axe de révolution *a* et du rayon équatorial *b* de l'ellipsoïde ; l'expression (3) de la mobilité devient :

$$(4)\quad u = \frac{he}{8\pi\eta b}\left[\left(1 + \frac{\alpha^2}{\alpha^2-1}\right)\frac{\operatorname{arg\,ch}\alpha}{\sqrt{\alpha^2-1}} - \frac{\alpha}{\alpha^2-1}\right]$$

pour un ion en forme d'ellipsoïde de révolution allongé, et :

$$(5)\ u = \frac{he}{8\pi\eta b}\left[\left(1+\frac{\alpha^2}{\alpha^2-1}\right)\frac{\text{arc tg}\sqrt{1-\alpha^2}/\alpha}{\sqrt{1-\alpha^2}} - \frac{\alpha}{\alpha^2-1}\right]$$

pour un ion en forme d'ellipsoïde de révolution aplati.

Dans le cas d'un ion sphérique, on a $\alpha = 1$. Dans les égalités (4) et (5), les crochets sont indéterminés pour $\alpha = 1$. On peut montrer facilement que leur limite commune est 4/3, de sorte que pour $\alpha = 1$, les égalités (4) et (5) se réduisent à ce qu'on obtient en admettant pour l'ion un modèle sphérique et en appliquant la formule classique de STOKES :

$$(6)\qquad u_0 = \frac{he}{6\pi\eta r},$$

où r est le rayon de la sphère.

Nous comparerons la mobilité d'un ion ellipsoïdal à celle d'un ion sphérique, isomère du précédent.

AMES B. K. PENN et ÊRH-TZU CHANG (4) ont pu vérifier tout récemment l'hypothèse que le volume d'une molécule organique à chaîne longue est équivalent à la somme des volumes d'atomes constituants. Par conséquent, la condition *d'isomérie* doit s'exprimer mathématiquement par *l'égalité des volumes.*

Le rapport σ des mobilités s'obtient donc à partir des égalités (4) et (6) ou (5) et (6), suivant que l'ion ellipsoïdal est allongé ou aplati, et de la condition $r^3 = ab^2$ qui exprime l'égalité des volumes (isomérie). On trouve ainsi :

$$(7)\ \sigma = \frac{u}{u_0} = \frac{3}{4}\alpha^{\frac{1}{3}}\left[\left(1+\frac{\alpha^2}{\alpha^2-1}\right)\frac{\text{arg ch}\,\alpha}{\sqrt{\alpha^2-1}} - \frac{\alpha}{\alpha^2-1}\right]$$

pour $\alpha > 1$ (ellipsoïde de révolution allongé), et :

$$(8)\qquad \sigma = \frac{u'}{u_0} = \frac{3}{4}\alpha^{\frac{1}{3}}\left[\left(1+\frac{\alpha^2}{\alpha-1}\right)\frac{\text{arc tg}\sqrt{1-\alpha^2}/\alpha}{\sqrt{1-\alpha^2}} - \frac{\alpha}{\alpha^2-1}\right]$$

pour $\alpha < 1$ (ellipsoïde de révolution aplati).

On voit que le rapport σ est fonction exclusive du quotient α du demi-axe de révolution et du rayon équatorial. En d'autres termes, la fonction σ ne dépend pas de la nature du solvant. Toutefois, il ne faut pas oublier qu'on admet implicitement que les effets dus à la solvatation n'interviennent pas. La courbe représentative de la fonction σ est donnée par la figure 1. Cette courbe a la propriété très remarquable de ne s'écarter, dans un très large intervalle de variation du quotient α, que très peu de la droite $\sigma = 1$. La signification physique de cette propriété géométrique est immédiate : elle traduit simplement le fait que le rapport des mobilités de deux ions de même volume est à peu près indépendant de la forme relative de ces ions. Autrement dit, *deux ions isomères sont à peu près également mobiles.* Cet énoncé n'est autre que celui d'une règle découverte empiriquement par BREDIG.

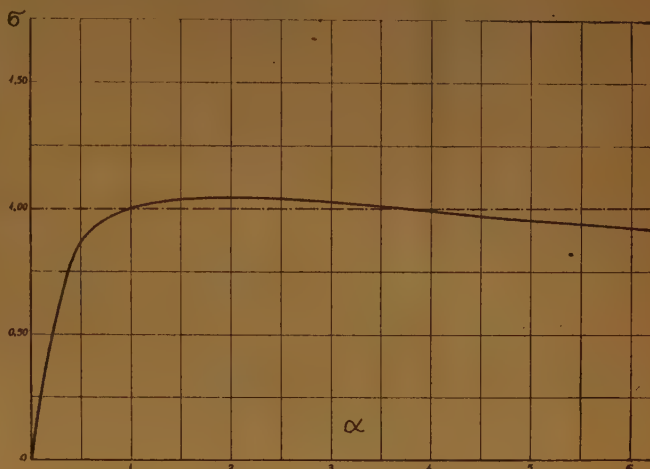


Fig. 1. — La courbe ci-dessus représente la variation du rapport σ des mobilités des deux ions isomères dont l'un est supposé sphérique et l'autre ellipsoïdal. La variable indépendante est le quotient α du demi-axe de révolution et du rayon équatorial de l'ellipsoïde. On voit que le rapport σ des mobilités reste très voisin de l'unité tant que l'ellipsoïde n'est pas très allongé ou très aplati ; *autrement dit, les mobilités de deux ions isomères sont pratiquement égales tant que leurs formes géométriques ne sont pas très différentes.* Cet énoncé n'est autre que celui d'une règle découverte empiriquement par BREDIG.

Dans le cas de gros ions, où l'allongement ou l'aplatissement peut devenir considérable, la règle de BREDIG perd sa validité. En effet, les expressions (7) et (8) et la figure 1 montrent que le rapport des mobilités tend vers zéro quand l'ellipsoïde s'allonge ou s'aplatit indéfiniment.

BIBLIOGRAPHIE

(1) BREDIG. — *Z. Physik. Chem.*, **13**, 191, 1894.
(2) LORENZ. — *Z. Anorg. Chem.*, **105**, 175, 1919.
(3) OBERBECK. — *J. Reine Angew. Math.*, **81**, 62, 1876. Pour un résumé en ce qui concerne les résultats principaux du travail d'OBERBECK, voir la très importante étude de F. PERRIN sur *Le mouvement brownien d'un ellipsoïde* : *J. Phys. Radium*, **5**, 497, 1934 ; **7**, 1, 1936.
(4) AMES, B. K. PENN et ÊRH-TZU CHANG. — *Bull. Chungking Inst. Ind. Research Ministry Econ. Affairs*, n° 5, 1, 1948.

SUR UNE GÉNÉRALISATION DES THÉORIES STATISTIQUES DES SOLUTIONS DE HAUTS POLYMÈRES (+) (++)

par Arnold MUNSTER
(Laboratoire de la Metallgesellschaft A. G., Francfort-sur-le-Main)

Manuscrit reçu le 6-12-51

RÉSUMÉ

Discussion des écarts entre les théories de FLORY-HUGGINS, MILLER-GUGGENHEIM et ORR-GUGGENHEIM et les résultats expérimentaux. Nous proposons une généralisation de ces théories, qui tient compte de la mobilité interne des molécules en chaîne et de l'orientation des molécules du solvant. La comparaison avec les données expérimentales obtenues sur les systèmes polystyrol-butanone, acétate de polyvinyle-méthyléthylcétone, nitrocellulose-acétone conduit à un accord satisfaisant.

Les théories statistiques développées par différents auteurs (on en trouvera une analyse détaillée dans les articles de MILLER (1) et MUNSTER (2) permettent de donner un schéma qualitativement satisfaisant des propriétés thermodynamiques des solutions macromoléculaires. Mais il est bien connu à l'heure actuelle que ces théories se trouvent en défaut lorsqu'on cherche à obtenir des résultats quantitatifs. Même en nous limitant comme nous le ferons dans cet article au cas des solutions diluées, c'est-à-dire prises à des concentrations assez faibles pour que l'on puisse mesurer la pression osmotique, on est conduit aux constatations suivantes :

1) Les valeurs théoriques de l'entropie de dilution sont, en général, trop élevées. Ceci s'applique aussi aux pressions osmotiques quand la chaleur de dilution est positive ou n'est que faiblement négative.

2) Dans la formule de la pression osmotique :

$$\pi = \frac{RT}{M} c_g + B c_g^2 \qquad (1)$$

(R, constante des gaz parfaits ; T, température absolue ; M, masse moléculaire ; c_g, concentration en gramme par litre.) B devrait être indépendant de la masse moléculaire ; ceci est en désaccord avec les résultats expérimentaux. Ce désaccord est dû au fait que la théorie des solutions athermiques, telle qu'elle a été développée par FLORY (3, 4), HUGGINS (5, 6), MILLER (7) et GUGGENHEIM (8), ne tient pas compte de façon correcte des mouvements internes d'une molécule en chaîne (9-13). Ce n'est que pour une molécule complètement allongée en bâtonnet que le nombre total zq de ses voisins est donné par la formule :

$$zq = (z - 2) n + 2 \qquad (2)$$

où n est le degré de polymérisation de la molécule et z le nombre de coordination du réseau. Pour une molécule pelotonnée, zq est plus petit parce qu'une partie des emplacements voisins d'un chaînon est occupée par d'autres chaînons de la même molécule. STAVERMAN (12) a généralisé la théorie en tenant compte de ce phénomène. VAN DER WAALS (13) a utilisé les résultats de ce dernier pour arriver à des expressions numériques approchées. Les différences entre cette théorie et les anciennes théories sont petites, comparées à l'écart notable avec les valeurs expérimentales. VAN DER WAALS remarque d'ailleurs que les approximations de la théorie de GUGGENHEIM, faites aussi par STAVERMAN, reviennent à négliger des termes qui jouent sans doute un role important. Le problème a aussi été étudié, sous un autre aspect, par FLORY (9, 14) et ZIMM (15).

Une deuxième cause de désaccord est due au fait que dans les théories utilisées jusqu'ici, on schématise trop les interactions avec le solvant. De même dans toutes les recherches sur la solvatation, on assimile les molécules de solvant à des sphères isotropes. Ceci amène à généraliser la théorie de la solution parfaitement régulière (16-19) en l'appliquant aux solutions macromoléculaires. Mais la théorie de la solution parfaitement régulière est déjà en défaut pour des mélanges de produits non polymérisés (19), surtout parce que l'on néglige les phénomènes d'orientation réciproque de molécules voisines. Ainsi ce n'est qu'en tenant compte de cet effet que l'on peut arriver à un accord quantitatif à peu près satisfaisant

---

(+) A M. le Professeur SADRON en amical hommage.

(++) Quelques-uns des résultats publiés ici ont fait l'objet de communications au Colloque du Centre d'Etudes de Physique Macromoléculaire, Paris, avril 1951, au Congrès International de Chimie Pure et Appliquée, New-York, septembre 1951 et à la Conférence Internationale des Hauts Polymères de l'Université de Harvard, Cambridge (Mass.), septembre 1951.

entre la théorie et l'expérience pour les systèmes acétone-chloroforme et benzène-cyclohexane [20-22]. Ceci montre que ces phénomènes ont aussi un rôle à jouer dans les solutions macromoléculaires. C'est ainsi que GEE et ORR [23] ont déjà utilisé cette hypothèse pour expliquer le comportement des systèmes caoutchouc-benzène.

Dans la première partie de cet article, nous rappellerons en la précisant une théorie des solutions diluées athermiques [10, 24] ; ceci d'abord parce que la méthode utilisée nous servira dans la deuxième partie, ensuite parce que les récents développements des théories de la diffusion de la lumière [25] et de la viscosité [26-28] permettent d'en donner une vérification expérimentale.

La deuxième partie de notre exposé consistera en une généralisation d'une théorie de la solvatation que nous avons déjà développée [29]. Cette théorie tient compte d'un type déterminé d'effets d'orientation et dans un prochain travail nous envisageons de la généraliser à d'autres mécanismes.

I. — *Théorie de la solution diluée athermique.*

Nous utilisons le modèle classique du réseau et nous admettons que chaque molécule du solvant occupe une maille du réseau alors que la macromolécule en occupe n[1, 2]. Le problème de la solution athermique consiste à calculer le nombre $g(N_1, N_2)$ des façons distinctes de remplir le réseau. Pour la solution idéale ($n = 1$), on obtient par un calcul simple :

$$g_{id}\ (N_1, N_2) = \frac{(N_1 + N_2)\,!}{N_1\,!\ N_2\,!} \tag{3}$$

N_1 et N_2 étant respectivement les nombres de molécules du polymère et du solvant présents dans la solution. Mais ce procédé est inapplicable aux polymères à cause des tailles différentes des molécules de polymère et de solvant. Considérons maintenant des séries de molécules de solvant ayant les mêmes dimensions qu'une molécule de polymère. Ces séries que nous nommerons molécules virtuelles peuvent être échangées avec les molécules de polymère. Si il y en a Λ, nous pouvons écrire :

$$g\ (N_1\ N_2) = \frac{(N_1 + \Lambda)\,!}{N_1\,!\ \Lambda\,!} \tag{4}$$

et le problème est ramené au calcul de Λ. Le nombre des molécules virtuelles, que l'on peut construire en partant d'une maille du réseau est simplement égal au nombre de configurations d'une molécule de polymère dont un chaînon serait fixé dans cet élément. En appelant ce nombre ρ, on voit que dans le solvant pur où le réseau a N mailles :

$$\Lambda = \rho N \tag{5}$$

Si il y a des molécules de polymères dans le réseau, ce nombre est plus petit. D'abord, il faut supprimer les molécules construites à partir d'éléments du réseau occupé par le polymère, ce qui fait $nN_1\rho$. Mais aux environs d'une molécule de polymère, il faut aussi supprimer un certain nombre de molécules virtuelles dont la formation est « bloquée » par la molécule du polymère. Si nous supposons la solution assez diluée pour que ces domaines ne s'enchevêtrent pas pour la plupart des configurations, nous pouvons supposer que le nombre des molécules virtuelles supprimées par cet effet peut se mettre dans la forme $\alpha\,\rho\,n\,N_1$.

En posant :

$$\lambda = (N_2 + N_1)\,\rho - (1 + \alpha_n)\,\rho\,n\,N_1 \tag{6}$$

nous obtenons pour les solutions diluées une expression approchée de la grandeur :

$$\lambda = (N_2 + n\,N_1)\,\rho\ \frac{N_2}{N_2 + n\,N_1}\left(\frac{N_2}{N_2 + q\,N_1}\right)^{n-1} \tag{7}$$

qui intervient dans la formulation de la théorie de GUGGENHEIM donnée par VAN DER WAALS [13]. Cette grandeur, comme VAN DER WAALS [13] l'a d'ailleurs montré, n'est pas identique au Λ de l'équation (4). Des considérations basées sur les symétries montrent qu'il faut diviser le deuxième terme de l'équation (7) par 2 pour obtenir Λ et nous pouvons finalement écrire :

$$\Lambda = (N_2 + n\,N_1)\,\rho - \frac{1}{2}\,(1 + \alpha_n)\,\rho\,n\,N_1 \tag{8}$$

On tire des équations (4) et (8) l'expression de l'énergie libre de la dilution :

$$\Delta\ \mu_2 = -\ RT\ \frac{x_1^*}{n}\left[1 + \frac{1}{2}\,(1 + \alpha_n)\ x_1^*\right] \tag{9}$$

où

$$x_1^* = \frac{n\,N_1}{N_2 + n\,N_1} \tag{10}$$

est la fraction de volume du polymère. Pour l'entropie de dilution, on obtient :

$$\Delta s_2 = R\,\frac{x_1^*}{n}\left[1 + \frac{1}{2}\,(1 + \alpha_n)\ \ x_1^*\right] \tag{11}$$

La méthode des molécules virtuelles, que nous venons d'exposer, a quelque chose d'obscur au point de vue purement mathématique. On peut la légitimer indirectement en montrant qu'elle est mathématiquement équivalente à d'autres méthodes plus intuitives. MUNSTER [30] a pu montrer son équivalence avec celle de FLORY et HUGGINS et VAN DER WAALS [13] avec celle de GUGGENHEIM. Le fait que les relations [9] et [11] peuvent être obtenues beau-

coup plus facilement par la méthode de « filling-up » diminue l'intérêt de la méthode exposée ([1]). Malgré cela, elle sera pour nous d'une grande utilité pour exposer la théorie de la solvatation.

Les relations (9) et (11) sont valables quels que soit l'état et la déformabilité de la molécule de polymère, état caractérisé par le coefficient α_n. Nous nous bornerons ici à l'étude des molécules flexibles et non ramifiées. Pour faire entrer une telle molécule dans le cadre de notre modèle de réseau, nous dirons qu'une molécule est parfaitement flexible si, lorsqu'un de ses éléments est fixé en un nœud du réseau, l'élément voisin peut occuper z-1 positions. Si la molécule est un peu moins flexible, nous la représenterons en la décomposant en segments de x éléments ; ces éléments seront reliés entre eux par des articulations parfaitement flexibles. Une molécule de degré de polymérisation n contiendra ainsi n/x segments. Si $x = 1$, la molécule est entièrement flexible, tandis que si $x = n$, la molécule est rigide. La longueur de segment ainsi définie est pratiquement identique à la longueur de « l'élément statistique », selon KUHN ([31]). On peut donc déterminer x directement par des mesures de viscosité ou de biréfringence d'écoulement.

Pour les molécules rigides allongées, $\alpha_n\,\rho$ est le nombre des molécules virtuelles qui sont supprimées par un élément de polymère. En faisant un dénombrement facile ([10]), on obtient :

$$\alpha_n = \frac{z-2}{z}(n-1) \approx \frac{z-2}{z}\,n \qquad (12)$$

résultat en accord avec celui que fournit la théorie de MILLER-GUGGENHEIM. Pour une molécule flexible, un calcul un peu plus compliqué ([10]) conduit à la valeur :

$$\alpha_n = \frac{z-2}{z}\left[(x-1) + x\sum_{i=1}^{\frac{n}{x}-1}\left(\frac{z-1}{z-1}\right)^i\right] \approx \frac{z-2}{z}\,n \qquad (13)$$

On obtient donc, comme dans la théorie de MILLER-GUGGENHEIM la même expression dans les deux cas. Mais en faisant la théorie de la molécule flexible, on oublie que les effets ne sont plus simplement additifs. Il peut arriver que deux éléments différents de molécules de polymère empêchent la formation d'une même molécule virtuelle. Il en résulte une diminution de la valeur finale causée par le pelotonnement de la molécule. Nous pouvons tenir compte de cet effet dans le calcul en multipliant chaque terme de la somme figurant dans l'équation (13) par un facteur φ_i. Ce facteur φ_i représente la probabilité pour qu'une molécule virtuelle déterminée ne soit pas supprimée par d'autres éléments, c'est-à-dire pour qu'aucun des $(x-1) + xi$ nœuds du réseau qui contribuent à ce terme ne soit occupé par un autre élément de la molécule en chaîne. Nous poserons donc :

$$\alpha_n = \frac{z-2}{z}\left[(x-1) + x\sum_{i=1}^{\frac{n}{x}-1}\varphi_i\right] \qquad (14)$$

Pour déterminer les coefficients φ_i, nous ferons deux postulats :

1) x étant fini et la longueur de la chaîne augmentant indéfiniment, α_n doit tendre vers une limite plus grande que 1. Cette hypothèse revient à considérer qu'une molécule pelotonnée de longueur croissante finit par devenir entièrement compacte, ce qui semble physiquement raisonnable. Ceci a été supposé depuis longtemps dans les travaux de FLORY ([9]) et récemment établi par les travaux sur les lois de la viscosité intrinsèque ([26-28]).

2) Les φ_i doivent être reliés par la relation générale :

$$\frac{\varphi_i + 1}{\varphi_i} = \varphi(z) \quad . \quad \varphi_1 = \varphi(z) \qquad (15)$$

où $\varphi(z)$ est une grandeur positive ne dépendant que de z. Il est clair qu'il doit exister entre les φ_i une relation, mais la forme de cette relation telle qu'elle est établie dans l'équation (15) ne peut pas être justifiée directement.

Les équations (14) et (15) entraînent la relation :

$$\alpha_n = \frac{z-2}{z}\left[(x-1) + x\sum_{i=1}^{\frac{n}{x}-1}[\varphi(z)]^i\right] = \frac{z-2}{z}\left[x\,\frac{1-[\varphi(z)]^{\frac{n}{x}}}{1-\varphi(z)} - 1\right] \qquad (16)$$

$\varphi(z)$, d'après nos postulats, obéit aux inégalités :

$$\frac{z}{2(z-1)} < \varphi(z) < 1 \qquad (17)$$

(1) Rappelons, cependant, que la théorie de GUGGENHEIM n'étudie que le cas particulier des molécules rigides en bâtonnets.

qui entraînent :

$$0{,}5 < \varphi(z) < 1 \qquad (18)$$

Cette relation est suivie d'une façon très simple par la fonction :

$$\varphi(z) = \frac{z-1}{z} \qquad (19)$$

$$\Delta \mu_2 = -RT \frac{x_1^*}{n} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 + \frac{z-2}{z} \left(x z \left[1 - \left(\frac{z-1}{z} \right)^{\frac{n}{x}} - 1 \right) \right] x_1^* \right\} \qquad (23)$$

qui nous permet d'écrire finalement :

$$\alpha_n = \frac{z-2}{z} \left\{ x z \left[1 - \left(\frac{z-1}{z} \right)^{\frac{n}{x}} \right] - 1 \right\} \qquad (20)$$

Pour $x = n$ (molécules rigides allongées), cette équation se transforme en l'équation (12). Pour $x = 1$ (flexibilité parfaite), on obtient :

$$\alpha_n = \frac{(z-2)(z-1)}{z} \qquad (21)$$

Pour $z = 10$, il en résulte $\alpha_n = 7{,}2$, ce qui est en bon accord avec la valeur $\alpha_n = 7$ [10] admise pour les molécules sphériques. Lorsque n/x est très supérieur à 1, la fonction représentée par l'équation (20) a pour valeur asymptotique :

$$\lim_{\frac{n}{x} \to \infty} \alpha_n = \frac{z-2}{z} [x z - 1] \qquad (22)$$

valeur pratiquement atteinte dès que n/x est supérieur à 10. Pour $z = 4$ et $x = 4$, on obtient de nouveau à peu près la valeur valable pour une molécule sphérique. Pour des chaînes moins flexibles (par exemple les nitrocelluloses dans l'acétone où $x = 46 - 48$), on obtient pour la limite asymptotique de α_n une valeur plus élevée que celle qui correspond à des particules rigides anisotropes (par exemple cylindres et ellipsoïdes).

Carr, Outer et Zimm [32] ont discuté en détail la signification de la grandeur x qui dépend essentiellement de deux facteurs. D'abord la barrière de potentiel limitant les rotations autour des articulations de la chaîne (effet du squelette), ensuite les interactions énergétiques entre des éléments éloignés de la chaîne. Ces interactions énergétiques entrent en ligne de compte quand des chaînes éloignées se rencontrent sous l'effet du pelotonnement, et que les énergies d'interaction sont différentes des énergies solvant-soluté (effet osmotique). Ces dernières font aussi dépendre x du solvant. Ces deux effets et par suite x dépendent de la température. Mais les résultats expérimentaux [32] montrent que cette dépendance est si faible, que pour un système donné nous considérerons x comme une constante. Ce n'est qu'avec cette hypothèse que nous pouvons traiter ce problème dans le cadre de la théorie de la solution athermique. Finalement, on obtient pour l'énergie libre de dilution :

et pour l'entropie de dilution :

$$\Delta s_2 = R \frac{x_1^*}{n} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 + \frac{z-2}{z} \left(x z \left[1 - \left(\frac{z-1}{z} \right)^{\frac{n}{x}} \right] - 1 \right) \right] x_1^* \right\} \qquad (24)$$

II. — *Théorie de la solvatation des hauts polymères avec couplage* 1-2.

Nous dirons comme nous l'avons déjà fait [20, 22] que nous avons couplage 1-2, lorsque l'orientation des molécules du solvant est déterminée par la présence de molécules de polymère, mieux que dans le cas du solvant pur. Ce phénomène est lié à deux hypothèses :

1) Les interactions entre polymère et solvant doivent être plus fortes que celles existant entre molécules du solvant. L'effet doit donc être étudié tout d'abord sur des systèmes à chaleur de dilution fortement négative.

2) Les molécules du solvant doivent être anisotropes et les interactions doivent être localisées en des points déterminés des molécules. Ceci se produit pour des molécules portant un groupement fortement polaire, ou un atome d'hydrogène permettant la formation d'un pont hydrogène.

Pour traiter le problème de la façon mathématique la plus simple, nous généraliserons le modèle de la solution athermique. Nous supposerons d'abord que toutes les mailles du réseau n'ont pas la même énergie, ce qui est l'hypothèse de base de toutes les théories de la solvatation. Nous supposerons ensuite que les molécules du solvant peuvent prendre dans le solvant pur p orientations différentes d'égale énergie. En solution par contre, si elles se rapprochent d'une molécule, il se produit une orientation favorisée par l'énergie w_{or}.

Nous pouvons donc écrire que l'énergie potentielle d'une configuration du réseau peut se décomposer en :

$$E^* = E_0 + E_s + E_{or} \qquad (25)$$

Dans cette formule, E_0 est l'énergie des configurations pour lesquelles toutes les molécules de polymères ont pour voisins des molécules de solvant qui ne

sont pas orientées. E_s est l'énergie supplémentaire due aux configurations des molécules de polymère qui occupent des cases voisines (+). E_{or}, enfin, est l'énergie due à l'orientation des molécules de solvant par les molécules de polymère.

Si nous appelons l_r le nombre des « clusters » de *r* molécules, nous avons évidemment :

$$\sum_r r\, l_r = N_1 \tag{26}$$

Appelons E_r l'énergie d'un « cluster » de *r* molécules par rapport au niveau E_0. E_r peut avoir des valeurs différentes suivant la configuration du cluster, et nous obtenons :

$$E_s = \sum_r \left(\sum_{ir=1}^{l_r} E_{ir} \right) \tag{27}$$

où E_{ir} est l'énergie du $i^{\text{ème}}$ groupe de *r* molécules.

Une molécule de polymère isolée à zq molécules du solvant comme voisins. Par contre, une molécule faisant partie d'un « cluster » de *r* molécules en a moins, disons qu'elle en a en moyenne zq_r ($q > q_r$). On peut donc écrire :

$$E_{or} = \sum_r \left(\sum_{ir} m_{ir}\, r\, w_{or} \right) \tag{28}$$

où m_{ir} peut prendre toutes les valeurs de 0 à zq_r.

Nous désignerons par $\theta(zq)$ la fonction de répartition des orientations pour une molécule de polymère isolée. La fonction totale de répartition des orientations s'écrira pour une répartition donnée dans les mailles du réseau à un facteur $p^{N_2 - zqN_1}$ près :

$$\Theta = p^{zqN_1 - \sum_r \left(\sum_1^{l_r} zq_r\, r \right)} \prod_r \prod_1^{l_r} [\theta(zq_r)]^r \tag{29}$$

La fonction de répartition de l'énergie potentielle s'écrit lorsqu'on tient compte de l'orientation :

$$B^*(T) = \sum e^{-E^*/kT} \tag{30}$$

Posons maintenant :

$$B^*(T) = e^{-E_0/kT} (Q + Z) \tag{31}$$

avec

$$Q = \frac{(N_1 + \Lambda)!\, N_2!}{\Lambda!}\, p^{N_2 - zqN_1}\, [\theta(zq)]^{N_1} \tag{32}$$

et

$$Z = \sum \left\{ \Theta\, e^{-E_s/kT} - [\theta(zq)]^{N_1} \right\} \tag{33}$$

(+) Nous appellerons dans la suite de cet exposé, « cluster » toute configuration dans laquelle des molécules de polymères occupent des mailles voisines dans le réseau.

Le signe somme de l'équation (33) s'étend à toutes les configurations du système. Appelons g_{lr} le poids statistique d'un ensemble qui contient l_r cluster en moyenne, cette moyenne étant prise sur toutes les configurations des cluster.

Chaque g_{lr} est représenté par une expression de la forme :

$$\sum \ldots \sum \left\{ \Theta\, e^{-\sum (\sum E_{lr})/kT} - [\theta(zq)]^{N_1} \right\} \tag{34}$$

La sommation est effectuée Σl_r fois sur toutes les configurations du « cluster ». Posons maintenant :

$$\Phi_1 = 1 \quad \Phi_r = \sum \left\{ \left[p^{z(q - q_r)} \frac{\theta(zq_r)}{\theta(zq)} \right]^r e^{-E_r/kT} - 1 \right\} \quad (r \geq 2) \tag{35}$$

expressions dans lesquelles la sommation doit être effectuée sur toutes les configurations d'un « cluster » de *r* molécules. On peut écrire (34)[29] :

$$[\theta(zq)]^{N_1} \prod_r \Phi_r^{l_r} \tag{36}$$

La grandeur g_{lr} se sépare en deux facteurs : le nombre des possibilités d'obtenir un ensemble de l_r « cluster »

$$\frac{N_1!}{\Pi\, l_r!\, \Pi\, (r!)^{l_r}} \tag{37}$$

et le nombre des configurations d'une solution qui contient un ensemble de l_r cluster. Cette dernière grandeur s'étudie comme s'il s'agissait d'une solution athermique à plusieurs constituants. Nous ferons ici l'approximation de traiter les « cluster » comme des molécules de polymère ; nous aurons donc une solution athermique de $N_1 - \Sigma (r - 1)\, l_r$ molécules et le nombre des configurations sera donné par la relation :

$$\frac{(N_1 - \Sigma (r-1) l_r + \Lambda)!\, N_2!}{\Lambda!}\, p^{N_2 - zqN_1} \tag{38}$$

En utilisant la formule de Stirling et en négligeant dans le logarithme le terme $\Sigma (r - 1) l_r$, le facteur (38) devient :

$$\frac{(N_1 + \Lambda)!\, N_2!\, (N_1 + \Lambda)^{-\Sigma (r-1)\, l_r}}{\Lambda!}\, e^{\Sigma (r-1)\, l_r}\, p^{N_2 - zqN_1} \tag{39}$$

Posons maintenant :

$$\varkappa_r = \frac{N_1^r\, \Phi_r}{(N_1 + \Lambda)^{r-1}\, r!} \tag{40}$$

Pour des solutions diluées, on a :

$$\frac{N_1!\, e^{\Sigma (r-1)\, l_r}}{N_1^{N_1}} \approx e^{-N_1} \tag{41}$$

Ce qui permet d'écrire finalement :

$$B^*(T) = e^{-E_0/kT} \frac{(N_1 + \Lambda)!\,N_2!}{\Lambda!}\, p^{N_2 - zq N_1} [\theta(zq)]^{N_1}\, e^{-N_1}\, \Sigma \Pi \frac{\varkappa_r^{l_r}}{l_r!} \qquad (42)$$

La fonction :

$$F(N_1, \varkappa) = \sum_{l_r} \prod_r \frac{\varkappa_r^{l_r}}{l_r!} \qquad (43)$$
$$\Sigma\, r\, l_r = N_1$$

possède une fonction génératrice :

$$\exp\ (\Sigma\ \varkappa_r\, \xi^r) \qquad (44)$$

En posant :

$$\Psi_\lambda = \Sigma\ \varkappa_r\, \xi^r\, r^\lambda \qquad (45)$$

on obtient :

$$e^{\Psi_0(\xi, \varkappa)} = \sum_{N_1} F(N_1, \varkappa)\, \xi^{N_1} \qquad (46)$$

Et en appliquant le théorème des résidus de Cauchy, on obtient :

$$F(N_2, \varkappa) = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{e^{\Psi_0(\xi, \varkappa)}}{\xi^{N+1}}\, d\xi \qquad (47)$$

ou

$$F(N_1, \varkappa) = \frac{1}{2\pi i} \oint \exp\,[\Psi_0(\xi, \varkappa) - (N_1 + 1)\log \xi]\, d\xi \qquad (48)$$

L'intégration s'effectue dans le domaine où la fonction exp $[\Psi_0(\xi, \varkappa)$ est régulière et en entourant le point $\xi = 0$. Le calcul de l'intégrale est effectué par la méthode du col [20] et fournit :

$$F(N_1, \varkappa) = \frac{e^{\Psi_0(\zeta, \varkappa)}}{\zeta^{N_1}\,[2\pi\,\Psi_2(\zeta, \varkappa)]^{1/2}} \qquad (49)$$

ζ étant défini par la relation :

$$\Psi_1(\zeta, \varkappa) = N_1 \qquad (50)$$

En formant le logarithme, on peut négliger le radical au nominateur de l'équation (49) et on obtient d'après (42) et (49) :

$$\log B^*(T) = -\frac{E_0}{kT} + \log \frac{(N_1 + \Lambda)!\,N_2!}{\Lambda!} + (N_2 - zq N_1)\log p + N_1 \log \theta(z, q) - N_1 + \Psi_0(\zeta, \varkappa) - N_1 \log \zeta \qquad (51)$$

Une première approximation de l'équation (50) fournit :

$$\zeta = \frac{N_1}{\varkappa_1} - 2\frac{\varkappa_2}{\varkappa_1}\left(\frac{N_1}{\varkappa_1}\right)^2 \qquad (52)$$

et

$$\varkappa_1 = N_1, \qquad \varkappa_2 = N_1 \frac{\Phi_2}{2} \frac{N_1}{N_1 + \Lambda} \qquad (53)$$

Comme nous ne cherchons qu'une première approximation, nous pouvons remplacer Λ par le premier membre de l'équation (8) et nous obtenons :

$$\varkappa_2 = N_1 \frac{\Phi_2}{2} \frac{N_1}{N_2 + n N_1} \frac{1}{\rho} \qquad (54)$$

qui permet d'écrire :

$$\Psi_0\ (\zeta, \varkappa) = N_1\left(1 - \frac{1}{2}\frac{\Phi_2}{\rho}\frac{N_1}{N_2 + n N_1}\right) \qquad (55)$$

et en développant le logarithme :

$$N_1 \log \zeta = -N_1 \frac{\Phi_2}{\rho} \frac{N_1}{N_2 + n N_1} \qquad (56)$$

On déduit :

$$\theta(z, q) = \sum_{m=0}^{zq} \frac{(zq)!}{m!\,(zq - m)!}\, e^{-\frac{m W_0}{kT}} (p - 1)^{zq - m}$$
$$= \left[e^{-\frac{W_{0r}}{kT}} + (p - 1)\right]^{zq} \qquad (57)$$

Il nous reste enfin à calculer la grandeur Φ_2 ce qui exige une sommation sur toutes les configurations d'un « cluster » formé de deux molécules de polymères. Cette sommation se compose de deux parties : d'abord le nombre de possibilités qu'ont deux molécules de polymères de s'accoler par un ou plusieurs de leurs éléments, ensuite le nombre des configurations d'un « cluster » formé ainsi dans

lesquelles un élément est maintenu fixe et dont aucun autre élément ne peut se rapprocher. A cause de la solvatation, nous pouvons nous limiter pour la première partie aux configurations avec deux éléments voisins. Leur nombre est $(z-2)\,n^2$. Pour la deuxième partie, nous avons utilisé la valeur ρ dans une approximation employée plus haut. Nous continuons donc à l'employer pour des raisons de logique, ce qui nous donne :

$$\frac{\Phi_2}{\rho} = (z-2)\,n^2 \left\{ p^2 \left[e^{-\frac{W_{or}}{KT}} + p - 1 \right]^{-2} e^{-\frac{W}{KT}} - 1 \right\} \tag{58}$$

En portant cette valeur dans les équations (55) et (56), on en déduit :

$$\Psi_0(\zeta, \varkappa) = N_1 \left\{ 1 - \frac{1}{2} (z-2)\,n^2 \left[\frac{p^2\, e^{-\frac{W}{KT}}}{\left(e^{-\frac{W_{or}}{kT}} + p - 1\right)^2} - 1 \right] \right\} \frac{N_1}{N_2 + n N_1} \tag{59}$$

et

$$N_1 \log \zeta = -N_1\,(z-2)\,n^2 \left\{ \frac{p^2\, e^{-\frac{W}{kT}}}{\left(e^{-\frac{W_{or}}{kT}} + p - 1\right)^2} - 1 \right\} \frac{N_1}{N_2 + n N_1} \tag{60}$$

Finalement la relation (51) devient :

$$\log B^*(T) = -\frac{E_0}{kT} + \log \frac{(N_1 + \Lambda)!\,N_2!}{\Lambda!} + (N_2 - zq\,N_1) \log p$$

$$+ N_1 \log \left(e^{-\frac{W_{or}}{kT}} + p - 1\right)^{zq}$$

$$+ \frac{1}{2}(z-2)\,n^2 \left\{ \frac{p^2\, e^{-W/KT}}{\left(e^{-W_{or}/KT} + p - 1\right)^2} - 1 \right\} \frac{N_1^2}{N_2 + n N_1} \tag{61}$$

On en tire de façon connue l'énergie libre de dilution :

$$\Delta \mu_2 = -RT\,\frac{x_1^*}{n} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 + \alpha_n + (z-2)\,n \left(1 - O e^{-\frac{W}{RT}}\right) \right] x_1^* \right\} \tag{62}$$(+)

ou

$$O = \frac{p^2}{\left(e^{-W_{or}/RT} + p - 1\right)^2} \tag{63}$$

et α_n est donné par la relation (20). De même l'entropie de dilution a pour valeur :

$$\Delta S_2 = R\,\frac{x_1^*}{n} \left\{ 1 + \frac{1}{2} [1 + \alpha_n + \varphi(T)]\,x_1^* \right\} \tag{64}$$

avec :

$$\varphi(T) = (z-2)\,n \left\{ 1 - \frac{p^2\, e^{-\frac{W}{RT}}}{\left(e^{-\frac{W_{or}}{RT}} + p - 1\right)^2} \left[1 + \frac{W}{RT} - \frac{W_{or}}{RT}\, \frac{2\, e^{-\frac{W_{or}}{RT}}}{e^{-W_{or}/RT} + p - 1} \right] \right\} \tag{65}$$

(+) Nous avons posé $W = wN_L$, où N_A est le nombre d'Avogadro. On a de même $W_{or} = w_{or}\,N_A$.

et finalement la chaleur de dilution a pour expression :

$$\Delta h_2 = -\frac{1}{2}[z-2]\frac{p^2 e^{-\frac{W}{RT}}}{\left(e^{-\frac{W_{or}}{RT}}+p-1\right)^2}\left[W - W_{or}\frac{2\,e^{-\frac{W_{or}}{RT}}}{e^{-\frac{W_{or}}{RT}}+p-1}\right]x_1^{*2} \quad (66).$$

III. — *Discussion des résultats.*

En utilisant les équations (62) et (63), on obtient pour le B de l'équation (1) la valeur :

$$B = \frac{1}{2}\frac{RT\,V_2}{M_0\,M}\left\{1+\frac{z-2}{z}\left[zx\left[1-\frac{z-1}{z}\right)^{\frac{n}{x}}\right]-1\right]+(z-2)\,n\left[1-\frac{p^2 e^{-\frac{W}{RT}}}{\left(e^{-\frac{W_{or}}{RT}}+p-1\right)^2}\right]\right\} \quad (67)$$

Quand $n/x \gg 1$, ceci se simplifie et on peut écrire :

$$B = \frac{A}{M} + B_s \qquad \left(\frac{n}{x} \gg 1\right) \qquad (68)$$

où A et B_s sont des constantes indépendantes du degré de polymérisation. Pour des produits de poids moléculaire assez élevé, B est une fonction linéaire de $1/M$ et l'ordonnée à l'origine de la droite représentative permet de calculer B_s. Il est donc possible de vérifier la relation (20) pour des systèmes qui ne sont pas athermiques et ceci sans connaître la chaleur et l'entropie de dilution du système. Ces faits sont d'une grande importance car on ne dispose pas d'analyses thermodynamiques complètes effectuées sur des séries de polymères homologues. La pente de la droite dépend de x et de z par la relation :

$$A = \frac{1}{2}\frac{RTV_2}{M_0}\left[1+\frac{z-2}{z}(x\,z-1)\right]\left(\frac{n}{x} \gg 1\right) \quad (69)$$

Toutes les recherches effectuées jusqu'à maintenant montrent que l'équation (68) est toujours vérifiée pour les systèmes à chaleur de dilution négative. Pour les systèmes à chaleur de dilution positive, on manque encore de données théoriques et expérimentales (voir GEE et MUNSTER [35, 37]).

a) Cas du mélange polystyrène-toluène.

Pour ce système, BAWN et ses collaborateurs [35] ont retrouvé la relation (68) empiriquement et leurs résultats sont rassemblés dans la figure 1 (*).

Nous avons déterminé la quantité x en utilisant les résultats des mesures de diffusion de la lumière effectuées par KUNST [31], résultats obtenus surtout pour le système polystyrène-benzène qui permettent de calculer $x = 59$. On obtient B_s et z à partir de la figure 1 et on trouve : $B_s = 6{,}9 \cdot 10^{-6}$ et $z = 2{,}3$, valeur un peu faible. Il n'est pas exclu que ce résultat

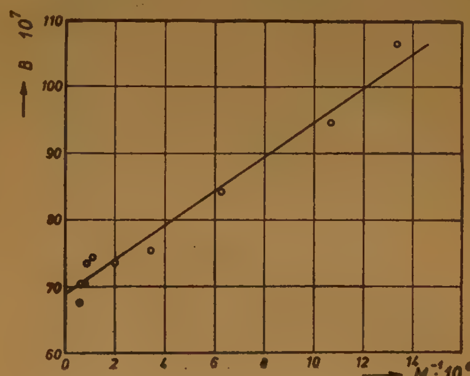


Fig. 1. — Relation entre B et M^{-1} pour le système polystyrène-toluène. Courbe : valeurs théoriques. Cercles : valeurs expérimentales d'après BAWN, FREEMAN et KAMALIDDIN.

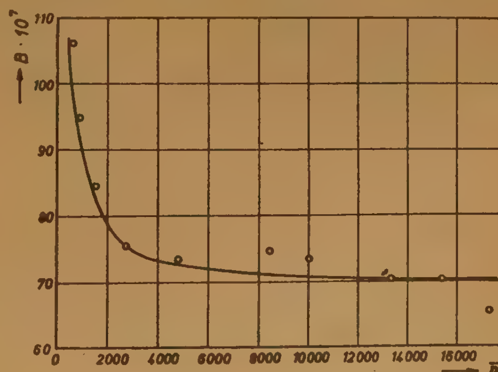


Fig. 2. — Relation entre B et $\bar{n}$ pour le système polystyrène-toluène. Courbe : valeurs théoriques. Cercles : valeurs expérimentales d'après BAWN, FREEMAN et KAMALIDDIN.

(*) Nous avons modifié les courbes originales en exprimant les concentrations en gramme par litre.

soit dû à la diversité des solvants et des polymères utilisés. Il en est de même pour la valeur trop élevée de x.

La figure 2 représente la fonction B(n) de la relation (67) calculée à partir des paramètres que nous venons de déterminer, comparée aux résultats expérimentaux.

b) Polystyrène-butanone.

Ce sont surtout Carr, Outer et Zimm ([32]) qui ont étudié ce système par la diffusion de la lumière.

Si nous appelons R^2 le carré moyen de la distance entre les extrémités de la chaîne et si nous désignons par b le chaînon effectif de la chaîne, nous pouvons écrire quand n est suffisamment grand :

$$R = b\sqrt{n} \qquad (70)$$

x s'obtient par la relation :

$$x = (b/l)^2 \qquad (71)$$

l étant la longueur du chaînon élémentaire. Les valeurs de R mesurées sont bien représentées par la formule (70). On en déduit b = 8,22 Å. Si nous admettons pour l = 1,54 Å (longueur de la liaison -C-C), nous obtenons x = 28. Si pour les fractions de poids moléculaire élevé, on exprime B/RT en fonction de 1/M, on trouve : A/RT = 0,011 l/gr. et B_8/RT = 0,7881. mol/g². La relation (69) permet de calculer pour z la valeur 3 (z = 3). La figure 3 représente la courbe calculée à partir de ces données ainsi que les résultats expérimentaux. Au-dessus de n = 1.000, l'accord est satisfaisant, mais pour les poids moléculaires moins élevés les valeurs expérimentales sont systématiquement trop faibles. Peut-être peut-on expliquer ce fait en disant que les polymères étudiés ne sont pas des polymères homologues au sens étroit du terme. Cette remarque est confirmée par le fait que deux produits dont les masses sont dans le rapport de 1 à 2 (G — 1 et G — 3) présentent la même valeur de B et ensuite par le fait que la valeur obtenue avec le dibenzyle (non représentée sur la figure) est plus forte que la valeur théorique. En tous cas, il est remarquable que l'augmentation rapide des valeurs de B du côté des petites masses, prévue par la théorie, se retrouve dans le domaine expérimental.

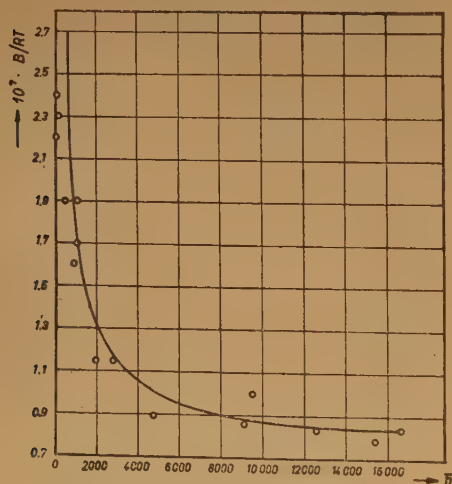


Fig. 3. — Relation entre B/RT et 3 pour le système polystyrène-butanone. Courbe : valeurs théoriques. Cercles : valeurs mesurées par Carr, Outer et Zimm.

c) Acétate de polyvinyle-méthyléthylcétone.

Browning et Ferry ([37]) ont donné récemment une analyse thermodynamique détaillée des systèmes acétate de polyvinyle-méthyléthylcétone et acétate de polyvinyle 1, 2, 3-trichloropropane. Nous nous contenterons d'étudier le premier. Dans ce cas, les effets thermiques sont très faibles. La chaleur de dilution est négative et au moins 20 fois plus faible que celle mesurée sur le système nitrocellulose-acétone (voir paragraphe *d*). La valeur absolue est de l'ordre de celle obtenue pour le système caoutchouc-toluène. (La comparaison est effectuée en se ramenant aux mêmes concentrations en volume.) Cela provient sans doute de la similitude des constitutions chimiques de l'acétate de polyvinyle et de la méthyléthylcétone. (Dans le cas de l'1, 2, 3-trichloropropane, la chaleur de dilution est plus élevée.) On ne peut donc s'attendre qu'à une très faible orientation des molécules du solvant par les molécules de polymère. Des recherches plus précises montrent qu'effectivement il faut poser W_{or} = 0 pour pouvoir rendre compte des expériences. Il reste encore à déterminer les paramètres z, x et W des équations (64) et (65). Nous avons supposé z = 4, ce qui permet de déterminer indépendamment x et W et de vérifier la théorie. Nous avons procédé ainsi : on représente les résultats des mesures de viscosité intrinsèque en portant $M/[\eta]$ en fonction de $M^{1/2}$ et par la méthode des moindres carrés, nous avons fait passer une droite entre ses points (fig. 4).

A partir de la pente α de cette droite, on peut, d'après Peterlin, ([39]) calculer le carré moyen de la distance entre les extrémités de la chaîne en utilisant la formule :

$$R_\eta = 1{,}52 \cdot 10^{-8} (\text{ctg}\ \alpha)^{1/2} M^{1/2} \qquad (72)$$

Finalement, en utilisant l'équation (71) on trouve x = 28. En partant des valeurs expérimentales de la chaleur de dilution, on obtient à l'aide de l'équa-

tion (66) (où $W_{or} = 0$ et $z = 4$) la valeur $W = 28,5$ cal/mol. La courbe calculée à partir de ces données est comparée aux résultats expérimentaux sur la figure 5.

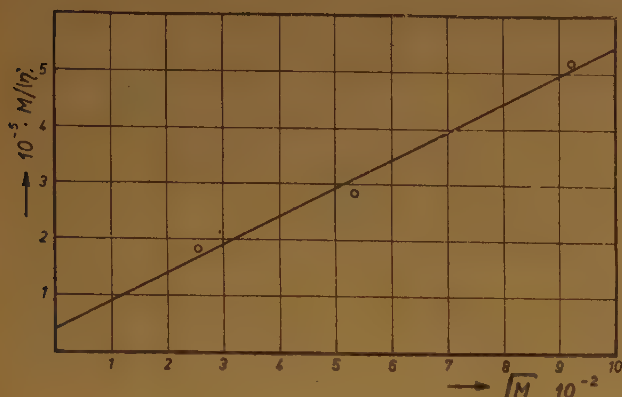


Fig. 4. — Détermination de la grandeur R d'après PETERLIN. Valeurs expérimentales : acétate de polyvinyle dans la méthyléthylcétone étudiées par BROWNING et FERRY.

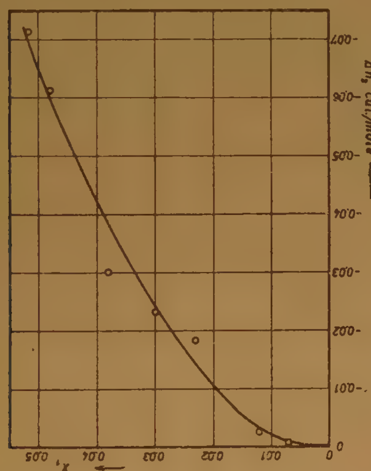


Fig. 5. — Chaleur de dilution du système acétate de polyvinyle: méthyléthylcétone. Courbe : valeurs théoriques. Cercles mesures de BROWNING et FERRY.

A partir des paramètres calculés plus haut, on peut calculer une valeur théorique de l'entropie de dilution par les équations (64) et (65) valeur qui, comparée aux résultats expérimentaux sur la figure 6 fournit un accord satisfaisant.

Cela est particulièrement remarquable vu que x et W ont été déterminés de façon tout à fait indépendante. On voit aussi dans ce cas que les valeurs de B décroissent quand le poids moléculaire augmente. Il y a, malheureusement, trop peu de résultats expérimentaux pour entreprendre une discussion quantitative.

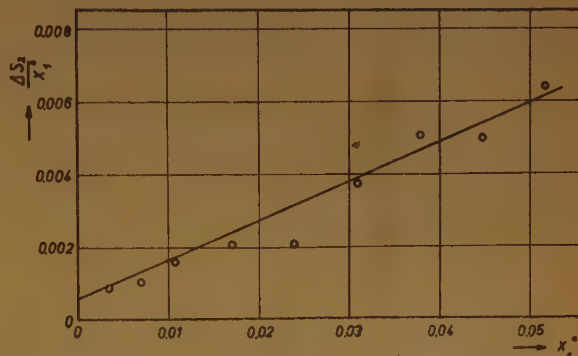


Fig. 6. — Entropie de dilution du système acétate de polyvinyle méthyléthylcétone. Courbe : valeurs théoriques. Cercles : mesures de BROWNING et FERRY.

d) Nitrocellulose-acétone.

G. V. SCHULZ ([40], [41]) a donné une analyse thermodynamique détaillée de ce système. Nous compléterons ses résultats par des mesures de pression osmotique et de viscosité effectuées sur des séries étendues de polymères homologues ([42], [43], [44]), mesures dont nous utiliserons les résultats dans la discussion. En interprétant les valeurs trouvées pour la viscosité intrinsèque par la théorie de KIRKWOOD et RISEMAN ([26]), on peut calculer b et puis x d'après la relation (71). On obtient $x = 46$. Les valeurs de z, p, W et W_{or} ont été obtenues par tâtonnements en tenant compte des ordres de grandeur physiquement raisonnables. Nous avons utilisé les valeurs suivantes : $z = 4,5$; $p = 19,9$; $W = 945$ cal/mol ; $W_{or} = -2.680$ cal/mol. A l'exception de p, ces valeurs sont acceptables. La valeur inaccoutumée de p est due sans doute à l'aspect trop schématique du modèle. En effet, l'hypothèse d'après laquelle toutes les orientations sont également probables dans le solvant pur est sûrement inexacte pour l'acétone. La figure 7 montre comment varie B en fonction du degré de polymérisation, pour une nitrocellulose de coton N 100. La figure 8 représente le même graphique, mais pour une nitrocellulose de bois N 138.

La dispersion des points est due sans aucun doute aux différences chimiques entre les fractions. Nous avons remarqué, par exemple, que des fractions de même poids moléculaire présentaient des valeurs très différentes pour B et $[\eta]$. En tenant compte de ce fait, on peut considérer l'accord entre la théorie et l'expérience comme satisfaisant. Sur la figure 9 sont reportées les valeurs de l'entropie de dilution

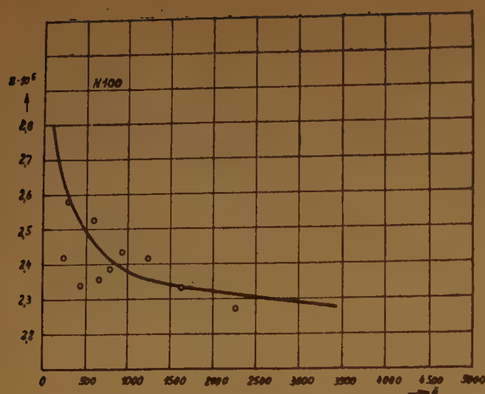


Fig. 7. — Relation entre B et $\bar{n}$ pour une nitrocellulose de coton (N 100). Courbe : valeurs théoriques. Cercles : valeurs expérimentales.

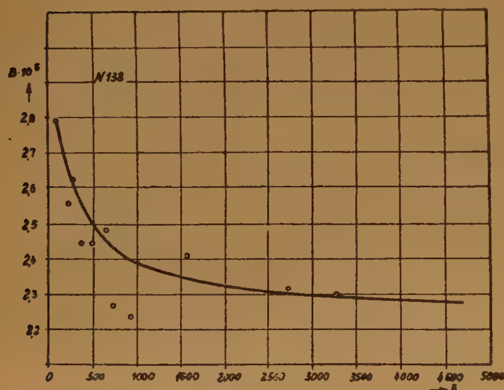


Fig. 8. — Relation entre B et $\bar{n}$ pour une nitrocellulose N 138 (pulpe de bois). Courbe : valeurs théoriques. Cercles : valeurs expérimentales.

d'après G. V. SCHULZ (*), les résultats théoriques obtenus à partir des équations (64) et (65) et à partir des théories de MILLER-GUGGENHEIM, ORR et GUGGENHEIM [46].

Ce n'est que la théorie que nous venons de développer qui permet de rendre compte des valeurs

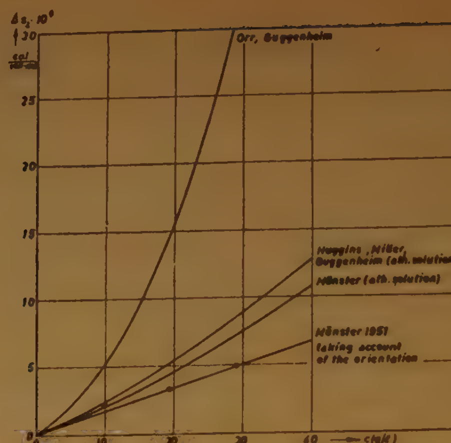


Fig. 9. — Entropie de dilution du système nitrocellulose-acétone. Courbes : valeurs théoriques. Cercles : valeurs expérimentales (G. V. SCHULZ).

expérimentales. On peut expliquer le fait que l'entropie de dilution d'une solution de poids moléculaire élevé correspond pratiquement au cas idéal en remarquant que le terme de la théorie de la solution athermique est compensé par un terme de solvatation négatif. Toutes les théories de la solvatation utilisées jusqu'à maintenant ne comportaient qu'un terme positif. Pour les très hauts poids moléculaires, le terme négatif est prépondérant, ce qui fait que l'entropie de dilution est plus faible que la valeur idéale. Pour n = 100 le terme quadratique a une faible valeur positive, environ la moitié de celle donnée par l'équation (24), mais ces conclusions n'ont pu encore être vérifiées expérimentalement. Il est remarquable que les mesures de G. V. SCHULZ et de MUNSTER puissent s'interpréter avec les mêmes valeurs des paramètres.

J'ai à remercier le Dr. H. LANG et M. W. RUPPERT pour les calculs numériques dont ils ont bien voulu se charger. Je remercie aussi M. BENOIT qui a traduit ce manuscrit ainsi que M. SADRON qui s'est chargé de faire paraître ici cet article.

(*) Le degré de polymérisation du corps étudié par G. V. SCHULZ était n = 293.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. R. MILLER. — *The Theory of Solutions of High Polymers* (Oxford, 1948).
(2) A. MUNSTER. — *Kolloid-Z.* **110**, 58 (1948) ; **111**, 190 (1948).
(3) P. J. FLORY. — *J. Chem. Phys.*, **9**, 660 (1941).
(4) P. J. FLORY. — *J. Chem. Phys.*, **10**, 51 (1942).
(5) M. L. HUGGINS. — *J. Chem. Phys.*, **9**, 440 (1941).
(6) M. L. HUGGINS. — *J. Phys. Chem.*, **46**, 151 (1942).

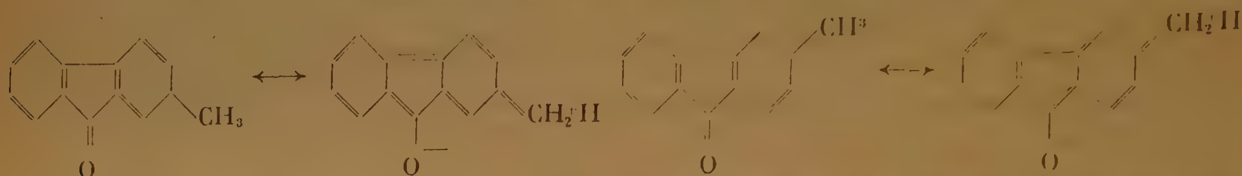
(7) A. R. Miller. — *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **39**, 54, 151 (1943).
(8) E. A. Guggenheim. — *Proc. Roy. Soc.*, London (A), **183**, 203 (1944).
(9) P. J. Flory. — *J. Chem. Phys.*, **13**, 453 (1945).
(10) A. Munster. — *Makromol. Chem.*, **2**, 227 (1948).
(11) A. R. Miller. — *Kolloid-Z.*, **114**, 149 (1949).
(12) A. J. Staverman. — *Rec. Trav. Chim.*, **69**, 163 (1950).
(13) J. H. Van der Waals. — *Thèse*, Amsterdam, 1950.
(14) P. J. Flory et W. R. Krigbaum. — *J. Chem. Phys.*, **18**, 1086 (1950).
(15) B. Zimm. — *J. Chem. Phys.*, **14**, 164 (1946).
(16) G. S. Rushbrooke. — *Proc. Roy. Soc.*, London (A), **166**, 296 (1938).
(17) J. G. Kirkwood. — *J. Phys. Chem.*, **43**, 97 (1939).
(18) K. Fuchs. — *Proc. Roy. Soc.*, London (A), **179**, 340 (1942).
(19) A. Munster. — *Z. Physik. Chem.*, **195**, 67 (1950).
(20) A. Munster. — *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 165 (1950).
(21) A. Munster. — *Z. Physik. Chem.*, **196**, 106 (1950).
(22) A. Munster. — *Z. Elektrochemie*, **54**, 443 (1950).
(23) G. Gee et W. J. C. Orr. — *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 507 (1946).
(24) A. Munster. — *Z. Naturforschg.*, **1**, 311 (1946) ; **2 a**, 272 (1947).
(25) P. Debye. — *J. Phys. Chem.*, **51**, 18 (1947).
(26) J. G. Kirkwood et J. Riseman. — *J. Chem. Phys.*, **16**, 565 (1948).
(27) P. Debye et A. M. Bueche. — *J. Chem. Phys.*, **16**, 573 (1948).
(28) W. Kuhn et H. Kuhn. — *J. Chem. Phys.*, **16**, 838 (1948).
(29) A. Munster. — *Z. Naturforschg.*, **2 a**, 284 (1947).
(30) A. Munster. — *Kolloid-Z.*, **112**, 13 (1949).
(31) W. Kuhn et H. Kuhn. — *Helv. Chim. Acta*, **26**, 1394 (1943).
(32) P. Outer, C. J. Carr et B. H. Zimm. — *J. Chem. Phys.*, **18**, 830 (1950).
(33) J. Ferry, G. Gee et L. R. G. Treloar. — *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 340 (1945).
(34) W. J. C. Orr. — *Trans. Faraday Soc.*, **43**, 12 (1947).
(35) C. E. H. Bawn, R. F. J. Freeman et A. R. Kamaliddin. — *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 862 (1950).
(36) E. D. Kunst. — *Thèse*, Groningen, 1950.
(37) G. V. Browning et J. D. Ferry. — *J. Chem. Phys.*, **17**, 1107 (1949).
(38) K. H. Meyer, E. Wolff et Ch. G. Boisonnas. — *Helv. Chim. Acta*, **23**, 430 (1940).
(39) A. Peterlin. — *J. Polymer Sci.*, **5**, 473 (1950).
(40) G. V. Schulz. — *Z. Physik. Chem.*, (A), **180**, 1 (1937).
(41) G. V. Schulz. — *Z. Physik. Chem.*, (B), **40**, 319 (1938).
(42) A. Munster. — *Z. Physik. Chem.*, **197**, 17 (1951).
(43) H. Lang et A. Munster. — *Naturwiss.*, **38**, 68 (1951).
(44) A. Munster. — *J. Polymer Sci.*, sous presse.
(45) W. J. C. Orr. — *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 320, (1944).
(46) E. A. Guggenheim. — *Proc. Roy. Soc.*, London (A), **183**, 213 (1944).

STRUCTURE ELECTRONIQUE DE LA MÉTHYL-2 ET DE LA MÉTHYL-3 FLUORÉNONE

par Ernst D. BERGMANN et Ernst FISCHER
(Daniel Sieff Research Institute, Weizmann Institute of Science, Rehovoth, Israel)

Manuscrit reçu le 6-12-51

Dans un mémoire récent [1], l'hypothèse a été émise que dans les fluorénones méthylées en position 2 ou 3, des formes ioniques contribueraient par hyperconjugaison à l'état actuel des molécules :



Cette hypothèse qui est en accord avec le spectre infra-rouge des deux isomères (1), pouvait être vérifiée par la détermination de leurs moments dipolaires. Composant le moment (3.3 D) [2] de la fluorénone et le moment du méthyle (0,4 D) sous un angle de 72° et 132°, les deux moments devraient être 3,24 D pour la méthyl-2 et 3,45 D pour la méthyl-3 fluorénone. Les valeurs expérimentales respectives sont 3,32 ± 0,03 et 3,58 ± 0,03 D. Donc, les moments démontrent l'existence d'un déplacement d'électrons qui rend les molécules un peu plus polaires. Naturellement, ces mesures ne sont pas capables d'indiquer le degré de ce déplacement.

La méthode de la détermination des moments dipolaires a été décrite préalablement [3,4].

Tableau I

Constantes diélectriques, indices de réfraction, densités (solutions benzéniques, 30°)

Méthyl-2 fluorénone				Méthyl-3 fluorénone			
$\omega \times 10^5$	$\Delta\varepsilon \times 10^4$	$\Delta d \times 10^5$	$\Delta n \times 10^4$	$\omega \times 10^4$	$\Delta\varepsilon \times 10^4$	$\Delta d \times 10^5$	$\Delta n \times 10^4$
66.5	43			114	84		
122	77			210	157		
210	134			291	216		
275	177	60	3	420	313	93	5
719	—	159	9	1260	—	279	16

Tableau II

Constantes empiriques, réfractions moléculaires et moments dipolaires

	$C\alpha\varepsilon_0$	β	$C\gamma n_0^2$	$R^{D*}_{calc.}$ (cc)	$R^{D}_{obs.}$ (cc)	P_∞ (cc)	$P_\infty - 1{,}05\,R^{D}_{obs.}$ (cc)	μ (D)
Méthyl-2	1,225	0,256	0,072	61,6	62,5 ± 1,6	287,5	222	3,32 ± 0,03
Méthyl-3	1,419	0,255	0,075	61,6	63,0 ± 0,9	325	259,5	3,58 ± 0,03

(*) Calculé sur la base de la valeur observée pour la fluorénone (2).

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. Bergmann, Berthier, Hirshberg, Lœwenthal, B. Pullman et A. Pullman. — *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **18**, 669.
(2) Hughes, Le Fèvre et Le Fèvre. — *J. Chem. Soc.*, 1937, 202.
(3) E. Bergmann et E. Fischer.—*Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17** 1084.
(4) E. Fischer. — *J. Chem. Physics*, **19**, 395, (1951).

SUR LE CALCUL APPROXIMATIF DES INTÉGRALES MOLÉCULAIRES EN MÉCANIQUE QUANTIQUE

par C. VROELANT
Centre de Chimie théorique de France, 155, rue de Sèvres, Paris (XVe)

Manuscrit reçu le 6-12-51

SOMMAIRE

On étudie les procédés de calcul approximatif des intégrales du type (*ab* ; *cd*) définies ci-dessous, utilisées dans l'étude de la structure moléculaire, et on généralise une formule due à SKLAR pour pouvoir étudier tous les cas possibles

Dans les calculs relatifs à la structure des molécules interviennent un certain nombre d'intégrales, et en particulier celles du type :

$$(ab\ ;\ cd) \quad \int \frac{a(1)\ b(1)\ c(2)\ d(2)}{r_{12}}\, d\tau$$

qui sont, en général, pratiquement impossibles à calculer exactement, *a, b, c, d* représentant des fonctions d'onde atomiques relatives aux atomes *A, B, C, D,* 1 et 2 étant les coordonnées des électrons et r_{12} la distance de ces électrons, *a, b, c* et *d* étant identiques ou non. Pour tenir compte de ces intégrales, on a principalement utilisé deux formules approchées qui permettent de se ramener à des intégrales du type (*aa* ; *bb*) beaucoup plus simples.

Approximation de Sklar (1).

On pose $(ab\ ;\ cd) = S_{ab}\ S_{cd}\ (ff,\ gg)$

$$S_{AB} = \int ab\ d\tau$$

f et *g* étant des fonctions identiques à *a* ou *b*, et *c* ou *d*, mais relatives à des atomes qui seraient situés en *E* et *F*, respectivement au milieu de *AB* et de *CD*.

Ceci suppose évidemment que les fonctions *a* et *b*, *c* et *d* ont des expressions identiques et en particulier même *Z* effectif. La précision de cette approximation, de l'ordre de quelques % dans les cas simples où le calcul a pu être effectué, est largement suffisante dans la plupart des cas usuels, car ces intégrales sont en général relativement petites. Cette approximation se justifie simplement dans le cas où les deux groupes *ab* et *cd* sont éloignés, mais sa validité est plus générale, ce qui semble au premier abord plus surprenant.

En fait, on peut constater que les fonctions atomiques comportent un terme exponentiel en $e^{\frac{-Zr}{n}}$. Dans le cas où on a des fonctions *s* ou p_z, ce qui représente la majorité des calculs moléculaires entrepris jusqu'à présent, on peut constater que si ce terme exponentiel est remplacé par un terme en $e^{-\alpha^2 r^2}$, l'égalité $a(1)\ b(1) = S_{ab}\ f^2(1)$ est une identité.

En fait, les formes des fonctions $e^{\frac{-Zr}{n}}$ et $e^{-\alpha^2 r^2}$ sont assez voisines. Si $\alpha = k\dfrac{Z}{n}$, *k* étant choisi une fois pour toute pour assurer la coïncidence dans la région de l'espace la plus favorable, les deux fonctions ne seront distinctes qu'au voisinage de l'origine, dans un volume très restreint, ou loin de l'origine, quand les fonctions sont très petites. On s'explique que l'identité dans un cas devienne une formule approchée dans l'autre cas, dont la précision soit suffisante.

Généralisation de la formule de Sklar.

Dans le cas où *a* et *b* sont différents, on peut remplacer la formule de SKLAR par des formules approchées qui seront les identités correspondant aux fonctions radiales en $e^{-\alpha^2 r^2}$.

Si x_A, y_A, z_A, r_A sont les coordonnées cartésiennes et le rayon polaire lorsque l'origine est prise au point

(1) SKLAR, *J. Chem. Phys.*, **7**, (1939), 990. — LONDON, *J. Chem. Phys.*, **13** (1945), 417.

A, la direction des axes étant la même pour A, B, F et Ox étant dirigé selon AB ; si F est le point qui partage AB dans le rapport $\frac{Z^2}{Z'^2}$, et étant le plus près de l'atome de Z effectif le plus grand et si :

$$Z'' = \sqrt{1/2\,(Z^2/n^2 + Z'^2/n^2)}$$

on a les relations approchées suivantes, en posant $AB = l$, $AF = c$.

Type de la fonction a	Type de la fonction b	
s	s	$ab \simeq N\, e^{Z'' r_F}$
p_z	p_z	$ab \simeq N z_F^2\, e^{Z'' r_F}$
p_x	p_x	$ab \simeq N[x_F^2 + (2c-l)x_F - c^2]\, e^{-Z'' r_F}$
s	p_x	$ab \simeq N\,[x_F - (l-c)]\, e^{Z'' r_F}$
s	p_y	$ab \simeq N\, z_F\, e^{-Z'' r_F}$
p_x	p_z	$ab \simeq N\,[x_F - (l-c)]\, z_F\, e^{-Z'' r_F}$
p_y	p_z	$ab \simeq N\, y_F\, z_F\, e^{-Z'' r_F}$

Le facteur N est choisi pour assurer l'égalité des intégrales dans l'espace de l'expression approchée et de l'expression exacte. Dans les deux premiers cas, on voit qu'il suffit de prendre S_{ab}/N_o, N_o étant le coefficient de normalisation à 1 de la fonction du second membre. Dans les trois dernières égalités, cette condition se réduit à une identité car les intégrales dans tout l'espace sont nulles. On a alors à intégrer dans le quart d'espace $y > 0$, $z > 0$, par exemple. Ces intégrales pour $y > 0$, $z > 0$ sont aussi faciles à calculer que les S_{ab} usuels.

Finalement, on voit qu'on peut ramener les produits *ab* à une combinaison simple de fonction du type :

$$F = e^{-Z'' r}$$
$$F_x = x\, e^{-Z'' r}$$
$$F_{xy} = x\, y\, e^{-Z'' r}$$
$$F_{x^2} = x^2\, e^{-Z'' r}$$

et les notations identiques relatives à y et z.

Les produits *cd* peuvent s'exprimer de la même façon par rapport à un point G situé sur CD.

Comme un changement d'axe en direction ne modifie pas la forme de l'exponentielle et aboutit à une combinaison linéaire de formules de même type, on peut se ramener à une combinaison d'intégrales du type :

$$(F\,;\,G) = \int \frac{F(1)\,G(2)}{r_{12}}\,d\tau$$

l'axe O_x étant dirigé selon FG.

En tenant compte des symétries qui annulent certaines de ces quantités, il reste à calculer les intégrales du type suivant, en nombre relativement restreint :

(1) $(F\,;\,G)$
(2) $(F\,;\,G_x^2)$
(3) $(F\,;\,G_y^2)$
(4) $(F_x^2\,;\,G_x^2)$
(5) $(F_y^2\,;\,G_y^2)$
(6) $(F_x^2\,;\,G_y^2)$
(7) $(F_y^2\,;\,G_z^2)$
(8) $(F\,;\,G_x)$
(9) $(F_x\,;\,G_x^2)$
(10) $(F_x\,;\,G_y^2)$
(11) $(F_x\,;\,G_x)$
(12) $(F_y\,;\,G_y)$
(13) $(F_y\,;\,G_{xy})$
(14) $(F_{xy}\,;\,G_{xy})$
(15) $(F_{yz}\,;\,G_{xx})$

Ces intégrales sont calculables relativement facilement, car $H(2) = \int \frac{F(1)}{r_{12}}\,d\tau_1$ est une fonction relativement simple de (2) et il reste à calculer $\int H(2)\,G(2)\,d\tau_2$.

Les sept premières sont les intégrales coulombiennes ordinaires. Les suivantes se calculent aussi facilement mais sont notablement plus faibles pour les grandes distances de FG. En effet, elles sont d'un ordre inférieur à $1/r$ pour r grand ($1/r^2$ pour (8) à (10), $1/r^3$ pour (11) et (12), $1/r^4$ pour (13), $1/r^5$ pour (14) et (15). Dans tout ce qui précède, on n'a considéré que des électrons s et p. Mais on peut étendre ce qui précède à des élections d, f, etc...

Une table systématique des intégrales de ces types pour diverses valeurs des Z et de la distance est en cours.

Approximation de Mulliken (²).

$$(ab\,;\,cd) = 1/4\, S_{ab}\, S_{ad}\, [(aa,\, cc) + (aa,\, dd) + (bb,\, cc) + (bb,\, dd)]$$

Cette formule paraît moins satisfaisante que la précédente et ne possède pas d'explications simples. Elle est applicable pour des électrons s ou p_z et, en principe, de même Z effectif. Pourtant, il semble qu'elle soit également applicable pour des Z différents.

Son intérêt est de ne pas faire intervenir d'autres points que les noyaux de la molécule, et par conséquent de donner des formules de calculs plus simples, seules les distances interatomiques intervenant et de façon identique quel que soit Z.

ADDENDUM

On peut également choisir le point F de telle façon que le centre de gravité du produit ($a\,b$) ne soit pas déplacé dans l'approximation proposée, ce qui peut aider au calcul ultérieur de certaines grandeurs physiques comme le moment dipolaire. On a : $AF \times \int ab\,d\tau = \int x_A\; ab\; d\tau$, et cette dernière intégrale se calcule à peu près aussi facilement que S_{AB}. — Dans certains cas, on doit intégrer pour $y > 0$, $z > 0$, comme précédemment.

(2) MULLIKEN, *J. Chim. Phys.*, **46** (1949), 521.

HYDROCARBURES AROMATIQUES ET PSEUDO-AROMATIQUES

par D. P. CRAIG (*)
University College (London)

Manuscrit reçu le 6-12-51

SOMMAIRE

De nombreuses molécules comme le pentalène, qui présentent une ressemblance superficielle avec les molécules aromatiques, constituent, en fait, une classe à part pour laquelle le nom de *pseudo*-aromatique est proposé.

On ouvre ici une discussion théorique à ce sujet et l'on étudie notamment les propriétés des électrons π de ces molécules selon la méthode de la mésomérie, celle des orbitales moléculaires et celle des interactions de configurations.

1. INTRODUCTION

Dans les structures conjuguées cycliques, il existe une distinction fondamentale entre les molécules aromatiques ordinaires telles que le benzène, le naphtalène et certaines structures exceptionnelles que nous appellerons pseudo-aromatiques.



Fig. 1.

Aucune de ces molécules n'existe, ni comme produit naturel, ni comme produit de synthèse, bien qu'on ait essayé de nombreuses préparations. Ceci est un peu surprenant, surtout lorsqu'on compare les corps de la figure 1 avec les cycles formés d'anneaux de cinq et sept liaisons accolées. L'azulène, par exemple, est bien connu et ne se singularise pas du point de vue chimique ; il semble qu'on pourrait le classer dans les aromatiques normaux, en dépit de sa ressemblance avec les corps II et III de la figure 1.

Ce fait remarquable suggère que l'élément important pour la différenciation est la contribution des électrons π à l'énergie de la molécule.

Ceci doit attirer particulièrement l'attention sur la grande ressemblance apparente qui existe entre les systèmes à doubles liaisons conjuguées dans ces molécules et dans les molécules aromatiques normales. Mais cette ressemblance apparaît être superficielle, et on arrive à cette conclusion, que de nouveaux et intéressants problèmes se trouvent posés. Le but de cet article est de les passer en revue.

2. *Description des molécules selon les méthodes de la mésomérie et des orbitales moléculaires.*

En principe, il est naturel de développer l'analogie entre les corps aromatiques normaux et ceux de la figure 1 à l'aide des théories empiriques de la mésomérie et des orbitales moléculaires des systèmes d'électrons π. Dans la théorie de la mésomérie (1), une série de diagrammes, ou structures, peut être écrite pour les molécules de la figure 1, exactement comme pour les molécules aromatiques normales. Ces diagrammes servent alors de base pour établir l'équation séculaire, à partir de laquelle une énergie de résonance peut être calculée par le procédé habituel. Ainsi, pour la molécule la plus simple, le cyclobutadiène, l'équation séculaire qui découle des deux structures A et B de la figure 2 peut s'écrire, en appelant Q l'intégrale coulombienne, et δ l'intégrale d'échange :

$$\begin{vmatrix} x + \delta & 1/2(x + 4\delta) \\ 1/2(x + 4\delta) & x + \delta \end{vmatrix} = 0 \qquad (2.1)$$

en posant : $x = Q - W$, W étant l'énergie des électrons π de la molécule.



Fig. 2.

La plus basse racine de (2.1) conduit à une énergie de résonance égale à δ. La différence entre les racines est 4δ. Comme δ est compris entre 1,5 et 2,0 e. v., l'énergie de résonance est grande : calculée par électron, elle est plus grande que dans le benzène, puisqu'elle vaut pour les six électrons de ce corps $1{,}1\delta$. Rien, cependant, dans les calculs ne suggère

(*) Conférence du Centre de Chimie Théorique de France (cycle 1951, conférence n° 1).

que le système d'électrons π est fondamentalement différent de celui du benzène. Les deux solutions de l'équation séculaire (2.1) correspondent aux fonctions d'onde qui peuvent s'écrire, par concision :

$$\Psi_1 = 1/\sqrt{3}\,(A + B)\,;\ \Psi_2 = A - B \quad (2.2)$$

La première correspond à la plus basse énergie, la seconde à la plus grande. A et B doivent être considérées comme des fonctions propres mésomères normées. Ainsi, la somme de A et de B est plus stable que leur différence, essentiellement parce que le constituant non diagonal de la matrice est positif. Ce résultat est assuré par l'adoption, dans tous les cas d'un « schéma standard de distribution des spins », tel que celui de la figure 2. Ceci détermine, en effet, le signe de toutes les fonctions de SLATER et, par conséquent, ceux de tous les éléments de la matrice (*).

Les états mésomères sont entièrement précisés quand leurs propriétés de symétrie sont données en termes de représentations du groupe de symétrie correspondant. Pour le cyclobutadiène, le groupe [1] est D_{4h}. La classification des fonctions d'onde (2.2) peut être effectuée à partir des axes de rotation d'ordre 2 situés dans le plan de la molécule. Supposons, en général, qu'une telle rotation échange p paires d'atomes. Si on l'applique à une structure possédant une répartition des spins telle que celle de la figure 2, cette rotation modifiera la répartition des spins α et β. Supposons qu'il soit nécessaire d'effectuer q changements pour réobtenir la répartition originale. On peut alors montrer [2] que la rotation d'un diagramme mésomère L conduit à un transformé T dont le signe est donné par :

$$\mathcal{R}\ L = (-1)^{(p+q)}\ T \quad (2.3)$$

En appliquant cette règle au cyclobutadiène, on voit immédiatement que pour les rotations d'ordre 2 dont les axes passent par deux atomes de carbone, $p = 1$ et $q = 0$. Par suite $\mathcal{R}\ A = -B$.

Par suite, le caractère du groupe est -1 pour Ψ_1, et $+1$ pour Ψ_2. En comparant ces caractères avec la table D_{4h}, on trouve que :

Ψ_1 se transforme comme B_{2g} de D_{4h}
Ψ_2 se transforme comme A_{1g} de D_{4h}

La représentation A_{1g} est entièrement symétrique, et B_{2g} est antisymétrique pour la rotation $\mathcal{R}$. Le fait que l'état fondamental appartienne à une représentation non entièrement symétrique constitue la première indication montrant que le système d'électrons π du cyclobutadiène doit être distingué de celui du benzène et des autres carbures aromatiques normaux, car on peut montrer immédiatement, à partir de (2.3) et de relations similaires, que pour les carbures aromatiques normaux, y compris l'azulène, l'état fondamental appartient à la représentation entièrement symétrique.

Les autres molécules de la figure 1 ont dans la méthode de la mésomérie des états fondamentaux qui ne sont pas entièrement symétriques. Elles doivent donc, de la même manière, être distinguées des molécules aromatiques normales. De plus, les corps des séries *pseudo*-aromatiques peuvent être systématiquement énumérés à partir des structures conjuguées cycliques planes et dont l'état fondamental n'est pas entièrement symétrique (ce qu'on peut déterminer par une simple considération de leurs structures kékuléennes, comme dans (2.3). Aucune importance spéciale ne doit être attachée, dans la méthode de la mésomérie, à la différence entre les structures monocycliques, comme le butadiène, et les structures polycycliques. D'autre part, le calcul de l'énergie de résonance du pentalène (II) donne 1,1 δ, valeur légèrement inférieure à celle du benzène par électron [3]. Ainsi, tandis qu'elle introduit une nette distinction relativement à la *symétrie* entre les carbures aromatiques normaux et les *pseudo*-aromatiques, la méthode de la mésomérie, conduit à des énergies de résonance comparables entre les deux séries, et ne fait pas apparaître, parmi les *pseudo*-aromatiques, de différence importante entre les molécules monocycliques et polycycliques.

Les prévisions de la méthode des orbitales moléculaires sont un peu plus directes. Dans le cyclobutadiène, il y a quatre orbitales moléculaires. La plus stable n'est pas dégénérée et est occupée par deux électrons ayant des spins opposés. Les deux suivantes sont dégénérées, et, bien que pouvant être occupées par quatre électrons, elles n'en comptent que deux, ceci pouvant s'effectuer de diverses manières, l'état fondamental est lui-même dégénéré (*). L'orbitale la plus basse a une énergie égale à $q + 2\gamma$ et les deux suivantes à q. Par suite, l'énergie totale des quatre électrons est de $4q + 4\gamma$. Cette valeur est égale à celle correspondant à une structure kékuléenne du cyclobutadiène. La méthode des orbitales moléculaires conduit donc, pour ce corps, à une énergie de résonance nulle. Ce résultat ne se produit pas pour les derniers membres des séries de la figure 1. Par exemple, pour le pentalène [5],

(*) L'autre condition, pour les éléments de matrice $aQ + b\delta$ est que le rapport b/a doit être plus grand pour un élément non diagonal que pour les éléments diagonaux qui lui correspondent. Ceci est suffisamment évident pour qu'il soit inutile d'insister plus longuement.

(*) Cette dégénérescence ne doit pas cependant rendre l'état fondamental instable aux vibrations des noyaux. Une telle instabilité se produit, en effet, d'après le théorème de JAHN-TELLER [4] quand les fonctions d'onde électroniques appartiennent à une représentation dégénérée du groupe de symétrie. Dans le cas présent, la dégénérescence est accidentelle ; elle disparaît quand les forces électrostatiques entre électrons sont explicitement introduites.

l'énergie de résonance (dans la méthode des orbitales moléculaires) est de l'ordre de celle du benzène. De plus, la dégénérescence de l'état fondamental associée aux structures monocycliques régulières disparaît et, en opposition avec la méthode de la mésomérie, cet état appartient à une représentation totalement symétrique. La méthode des orbitales moléculaires ne fait donc aucune distinction de symétrie entre les molécules aromatiques et *pseudo*-aromatiques, et n'introduit pas de grandes différences entre leurs énergies de résonance (excepté pour le cyclobutadiène). Mais elle fait apparaître une intéressante distinction d'une autre sorte entre les fonctions d'onde des états fondamentaux. Les structures comportant des cycles à nombres impairs d'atomes n'ont pas de répartition uniforme de charges relatives aux électrons π (5). Celles-ci sont concentrées sur certains centres, au dépens des autres. L'azulène, cependant, qui est une molécule aromatique normale, possède cette propriété en commun avec les *pseudo*-aromatiques.

Ainsi, dans la théorie des orbitales moléculaires, les molécules normales et *pseudo*-aromatiques ont des états fondamentaux totalement symétriques et des énergies de résonance relatives aux électrons π de valeurs comparables. On ne peut appliquer ces remarques au cyclobutadiène, ni au cyclo-octatotraène qui ont des états dégénérés et dont les énergies de résonance sont respectivement de 0 et d'une valeur faible. En général, la liaison centrale qui établit la différence entre les molécules polycycliques et les monocycliques est un facteur important de stabilisation, dans la théorie des orbitales moléculaires.

Les prévisions des deux méthodes sont en sérieux désaccord lorsqu'il s'agit des molécules *pseudo*-aromatiques. En effet, avec la méthode de la mésomérie, on trouve une grande énergie de résonance des électrons π et un état fondamental non totalement symétrique pour le cyclobutadiène, tandis qu'avec la méthode des orbitales moléculaires, on trouve 0 pour l'énergie de résonance et un état fondamental dégénéré. Pour le pentalène et les corps voisins, les deux méthodes donnent de grandes énergies de résonance, mais l'accord n'est ici qu'apparent car les énergies de résonance se rapportent à différents états, différents, dans leurs propriétés fondamentales, leur symétrie. Ceci montre qu'aucune de ces méthodes avant qu'elle soient améliorées, ne peut convenir pour l'étude des molécules *pseudo*-aromatiques. Il est donc tout à fait nécessaire d'avoir un nouveau point de départ pour étudier ces molécules. Il est clair que les ennuis rencontrés ici correspondent à ceux que l'on rencontre pour l'étude des états excités des molécules normales et on pourra utiliser ce parallélisme pour essayer d'éclaircir ces deux problèmes. Les états excités sont traités ailleurs (6) et nous n'en reparlerons pas ici.

3. *Considérations non empiriques* (*).

Il y a au moins deux moyens pour essayer de faire disparaître les prédictions divergentes des théories empiriques discutées dans le paragraphe 2. L'une d'elles consiste à chercher les difficultés internes de ces théories et à les éliminer. L'autre consiste en l'utilisation d'une méthode de calcul indépendante, et c'est ce qui, dans le cas présent, paraît le plus intéressant. Pour être indépendante, la méthode proposée doit éviter l'utilisation de paramètres d'énergie expérimentaux et doit toutefois être basée sur des fonctions d'onde moins spécialisées que celles utilisées en mésomérie ou en orbitales moléculaires. En pratique, en supposant qu'on se limite aux fonctions d'onde atomiques $2p\pi$, on devra utiliser toutes les séries de formules y compris les formules covalentes et ioniques, ou alternativement (et de manière équivalente) en utilisant la série complète de toutes les fonctions d'onde de configuration des orbitales moléculaires (7). On peut combiner ces dernières bases avec les valeurs énergétiques calculées à l'aide des fonctions atomiques $2p\pi$ à partir desquelles on établit les fonctions d'onde moléculaires (8) et dans ce cas, il n'est pas nécessaire d'utiliser des valeurs empiriques pour les énergies. Cette méthode est difficile à appliquer même aux molécules simples, mais on a réalisé les calculs pour le benzène et le cyclobutadiène. Le dernier est spécialement intéressant ici, mais pour contrôler cette méthode, nous devons d'abord comparer les résultats dans le benzène avec les valeurs spectroscopiques.

TABLE I

Energies expérimentales et énergies calculées du benzène (9).

	Valeurs calculées	Valeurs observées
$^1E_{1u}$	9,9 ev	7,0 ev
$^1B_{2u}$	4,4 ev	4,9 ev
$^3B_{1u}$	4,1 ev	3,8 ev
$^1A_{1g}$	0 ev	0 ev

Deux de ces valeurs ne diffèrent de celles de l'expérience que de 0,5 e. v. environ tandis que la valeur calculée A_{1g} — E_{1u} est beaucoup trop grande. Ceci est dû au fait que l'état E_{1u} a une fonction d'onde purement polaire ou ionique, pour de tels états,

(*) Certains des résultats utilisés dans cette partie et spécialement à la fin sont en cours de publication, sous une forme plus détaillée (11) — dans ce cas, on a abrégé autant qu'il était possible pour que cela reste compréhensible.

la méthode non empirique ne peut convenir, et il est important, en conclusion, de n'utiliser de telles valeurs calculées que pour les états covalents, comme les trois derniers de la table I. La table II rapporte les valeurs relatives au cyclobutadiène dont les états sont de ce type.

Si l'on considère les résultats de la table II, on doit se rappeler qu'on ne peut pas introduire le concept d'énergie de résonance dans les calculs non empiriques, du fait que l'énergie d'une « structure » à

TABLE II

Les plus bas niveaux d'énergie du cyclobutadiène (10).

	Non-empirique	*Mésomérie*
$^1A_{1g}$	2,4 ev	7,6 ev
$^3A_{2g}$	0,7 ev	3,8 ev
$^1B_{2g}$	0 ev	0 ev

partir de laquelle on évalue l'énergie de résonance, ne peut être définie sans ambiguïté dans la théorie non empirique. Mais on peut néanmoins évaluer les effets de résonance en considérant l'écart entre les valeurs de $^1B_{2g}$ et $^1A_{1g}$ de la table II. Revoir le paragraphe II pour mieux comprendre cette idée. Les deux formules kékuléennes *A* et *B* se combinent par résonance pour donner les états moléculaires de symétries $^1B_{2g}$ et $^1A_{1g}$; la première, la plus stable, a une énergie inférieure à celle des structures *A* et *B* d'une quantité égale à l'énergie de résonance ; la dernière est moins stable et a une énergie supérieure à celles de *A* et *B*. On détermine l'écart entre les deux états par une méthode physique comme l'est l'énergie de résonance, et l'on peut prendre cet écart comme une mesure de l'énergie de résonance puisque dans la méthode non empirique, l'énergie de résonance elle-même est mal définie. Dans la méthode non empirique, on trouve 2,4 e.v. (table II) pour l'écart calculé, tandis qu'avec la mésomérie, on ne trouve pas moins de 7,6 e.v. Nous pouvons donc supposer que la mésomérie exagère les effets de résonance de plus de trois fois. Au lieu de trouver une énergie de résonance de 34 kg cal/mol comme en mésomérie, nous aurons aussi une valeur d'environ 10 kg cal/mol. Cette valeur est faible lorsqu'on la compare à celle du benzène et élimine le caractère aromatique pour le cyclobutadiène. Ceci est un résultat important, aussi l'existence de structures mésomères équivalentes ne doit pas être considérée comme fortement responsable de la stabilité, comme cela se présente dans les corps aromatiques normaux.

On pourra utiliser la méthode non empirique que nous avons passée en revue ici, pour étudier la seconde question levée par l'examen critique des théories simples.

Cette question concernait l'influence des liaisons croisées comme celles que l'on rencontre dans les corps II, III et IV de la figure 1. Il s'agit de savoir si la présence d'une liaison centrale, telle que dans le pentalène, est susceptible de stabiliser le système des électrons π, comparé à celui du corps unicyclique correspondant (ici le cyclo-octatétraène); si l'on utilise la méthode non empirique, on constate une diminution de l'écart de résonance qui entraîne une diminution de l'énergie de résonance. Dans le cas extrême du système à quatre électrons π, on montre que la résonance du système hypothétique bicyclique dérivant du cyclobutadiène, est inférieure de moitié à celle du cyclobutadiène, et par suite très petite comparée à ce qu'on s'attendrait à trouver si on le prenait comme aromatique normal comme le benzène.

Au début de cet article, nous avons dit que le meilleur moyen d'étudier les pseudo-aromatiques était d'utiliser leur ressemblance apparente avec les aromatiques. En conclusion, nous pouvons constater que cette ressemblance est vraiment confuse et que l'on doit considérer les pseudo-aromatiques comme une série séparée de molécules, pour lesquelles les principes de résonance que l'on applique habituellement pour les aromatiques normaux ne doivent pas être appliqués avec leur force usuelle. En particulier, l'existence de plusieurs structures mésomères n'est pas un indice de haute stabilisation par résonance dans ces séries. Ici, nous n'avons discuté que les plus simples molécules, c'est-à-dire celles pour lesquelles on a réalisé les calculs non empiriques. On pourrait les étendre avec précaution à des molécules plus compliquées. Ceci admis, si on prépare ces molécules, on leur trouvera sans doute des caractères de non-saturation et d'instabilité vis à vis de leur décomposition en molécules aromatiques normales. Et en fait, cette instabilité est peut-être la raison pour laquelle on n'a pas encore pu préparer les molécules pseudo-aromatiques.

RÉFÉRENCES

(1) EYRING, WALTER et KIMBALL. — *Quantum Chemistry* John Wiley, New-York, 1944.
(2) CRAIG. — *Proc. Roy. Soc.*, 1950, **A 200**, 394.
(3) CRAIG et MACCOLL. — *J. Chem. Soc.*, 1949, 964.
(4) JAHN et TELLER. — *Proc. Roy. Soc.*, 1937, A 161, 220.
(5) COULSON et RUSHBROOKE. — *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1940, **36**, 193.
(6) CRAIG. — *Faraday Society Discussion*, Cambridge, 1950, in press.
(7) CRAIG. — *Proc. Roy. Soc.*, 1950, **A 200**, 474.
(8) GOEPPERT-MAYER et SKLAR. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 645.
(9) PARR, CRAIG et ROSS. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1561.
(10) CRAIG. — *Proc. Roy. Soc.*, 1950, **A 202**, 498.
(11) CRAIG. — *J. Chem. Soc.*, 1951, 3175.

APPLICATION DU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE A LA MESURE DES SURFACES SPÉCIFIQUES DÉTERMINATION DE L'EFFICACITÉ D'UN BROYAGE

par René BERNARD, Émile PERNOUX et Stanislas TEICHNER

Manuscrit reçu le 11-12-1951

SOMMAIRE

Pour observer au microscope électronique des dispersions de particules, il est indispensable de prendre quelques précautions qui sont passées en revue.

L'exploitation statistique des résultats est discutée. L'application du calcul statistique là des dispersions de wolframite fournit des valeurs du diamètre moyen et de la surface spécifique en bon accord avec les résultats de la méthode B.E.T. L'activité réactionnelle de ces dispersions n'est pas liée d'une façon simple à la valeur de la surface spécifique, elle s'interprête par contre facilement, grâce aux renseignements fournis par le microscope électronique.

Toute étude au microscope électronique peut comporter deux sortes d'examens : 1° l'examen *qualitatif* de la substance par une observation visuelle et photographique ; 2° l'étude *quantitative* des photographies obtenues par des méthodes statistiques permettant le calcul des constantes caractéristiques de la substance étudiée.

Les examens quantitatifs sont rarement entrepris car ils sont malheureusement longs et onéreux. Cependant, les renseignements qu'ils fournissent, répartition de la taille des particules, diamètre moyen ou surface spécifique, peuvent rendre de grands services. Ce genre d'investigation est possible dans tous les domaines : minéral, organique, biologique. Ainsi, les dimensions des virus et des bactéries peuvent être en corrélation avec les données cliniques (1), de même que la grosseur des particules d'une matière plastique de base (2) peut expliquer certaines propriétés du produit fini. Enfin l'aptitude réactionnelle de certaines substances solides dépend étroitement de la surface de contact avec le réactif (attaque chimique des minerais, prise d'un ciment, réactions en phase solide).

Le but de ce travail est de prouver que le microscope électronique permet de déterminer d'une façon satisfaisante les paramètres dont dépendent les propriétés d'une dispersion. En prenant certaines précautions (2), les résultats sont bien reproductibles. On obtient couramment une précision de 10 % dans les valeurs calculées avec une reproductibilité des résultats voisine de 5 %.

La première étape d'une telle étude consiste à disperser correctement les particules. Il faut ensuite en effectuer le décompte exact et finalement interpréter les résultats en s'aidant du calcul des probabilités.

Facteurs influant sur les mesures au microscope électronique.

La forme et la répartition des particules dépendent parfois du procédé de préparation de l'échantillon. Ainsi, les particules suspendues dans un liquide peuvent paraître différentes des mêmes particules obtenues à partir d'un aérosol. Il est nécessaire de manipuler les échantillons aussi peu que possible et de les examiner dans leur état naturel. S'il existe quelque doute sur la forme de la particule, il faut utiliser deux méthodes différentes de préparation de l'échantillon. Ainsi, la comparaison entre un échantillon sec atomisé et un échantillon humide peut être très utile (3). Une méthode intéressante de préparation d'aérosols à l'aide d'un précipitateur thermique a été décrite par WATSON (4).

L'échantillon humide fournit souvent une valeur plus faible de la taille moyenne des particules car le liquide tend à disloquer les agrégats de grandes dimensions. Cependant, l'étude d'agrégats peut, dans certains cas, être plus importante que celle de particules isolées. C'est le cas des substances qui gardent l'état d'agrégation au cours des divers stades de préparation et d'utilisation (noirs de carbone pour l'industrie du caoutchouc).

Pour avoir une bonne précision dans les mesures au microscope électronique, il faut que le pouvoir de résolution soit suffisant pour rendre visibles les particules ultimes de la préparation. Une des conséquences d'un pouvoir de résolution trop faible est l'augmentation apparente du diamètre moyen des particules (les petites particules ne sont pas mises en

évidence et le diamètre apparent des autres est augmenté par les aberrations). Un bon pouvoir de résolution facilite grandement le travail ; il permet, de plus, de tenir compte des particules les plus fines qui adhèrent aux contours des plus grosses.

Les vibrations sont une cause particulièrement importante de faible pouvoir de résolution ([6]). Les plus à craindre sont celles qui sont suffisamment faibles pour ne pas être visibles à l'œil sur l'écran du microscope, mais suffisamment importantes pour affecter le pouvoir de résolution. Contre les trépidations du sol, la rigidité du statif joue le rôle prépondérant.

Les champs magnétiques extérieurs constituent également une cause réduisant le pouvoir séparateur du microscope ([5]). Ils introduisent de l'astigmatisme. Des champs alternatifs de 15.10^{-4} gauss sont suffisants pour déplacer l'image de 0,1 μ et produire un bord diffus de 0,2 μ. Des champs de 10^{-4} à 10^{-5} gauss limitent le pouvoir résolvant à 50 Å.

Un contraste suffisant est nécessaire, particulièrement avec les échantillons constitués par des éléments légers finement dispersés. Pour le décompte des particules, les clichés légèrement sous-exposés sont les meilleurs.

La distorsion peut affecter les mesures de façon très prononcée en introduisant des erreurs de l'ordre de 10 % et même davantage ([6]). Pour atténuer ses effets, il faut utiliser pour le décompte des particules la zone centrale du cliché de 2,5 cm de diamètre environ. L'emploi de systèmes projectifs dans lesquels on a corrigé la distorsion est évidemment préférable ([24]).

Le degré de mise au point des contours de l'image ([7]) n'est pas sans influence sur le résultat. Si des franges de diffraction apparaissent, elles masquent les contours géométriques de l'image entraînant des erreurs dans la mesure des particules.

Le grossissement convenant le mieux ne peut être choisi que par l'expérience. Par exemple, avec le minerai de tungstène broyé, étudié plus loin, pour lequel la taille moyenne des particules est de l'ordre de 0,5 μ et l'écart standard $\sigma_g = 0,5$, les diamètres des particules couvrant un domaine de 0,1 μ à 4 μ, un grossissement de 3.600 est satisfaisant.

Beaucoup de substances sous l'effet combiné du vide et du bombardement électronique peuvent subir des modifications importantes, pouvant aller jusqu'à la fusion, et ceci même pour des substances réfractaires telles que l'oxyde de titane ([2]). Les recherches récentes sur le comportement des poudres métalliques sous le bombardement électronique ([8]) montrent que la température atteinte par le métal examiné est fonction du diamètre des particules et de la place du métal dans la classification périodique des éléments. On peut atteindre la fusion des métaux de poids atomique moyen comme le nickel et le fer au moyen d'un bombardement intense ; mais une intensité du faisceau électronique correspond à l'éclairage utilisé pour la photographie suffit pour produire la fusion de l'argent, de l'or et du platine. Les erreurs dans l'estimation de la taille et de la forme des particules qui résultent de ces phénomènes peuvent être diminuées ou éliminées si l'échantillon est éclairé par un faisceau électronique peu intense.

Un autre genre de modification de l'échantillon dans le microscope électronique a été mis en évidence par Watson pour des particules de noir de carbone ([9]). La taille de ces particules augmente sous l'effet du bombardement électronique. La forme cristalline originale de ces noirs cède également la place à des formes arrondies. Le diamètre moyen de la particule croît proportionnellement à la durée du bombardement électronique. Dans certains cas, une augmentation de 70 % de la taille des particules peut être constatée après cinq minutes d'exposition aux électrons et l'effet de croissance est d'autant plus prononcé que l'aire de l'échantillon bombardée par les électrons se trouve plus près d'un fil de la grille porte-objet. Le grossissement est dû à la polymérisation et à la condensation sur la particule de l'échantillon des gaz et vapeurs organiques présents dans le microscope.

Ainsi, les déterminations de la taille des particules, de la surface spécifique et même de la forme originale des particules peuvent être perturbées par le phénomène de grossissement. Pour éviter cet inconvénient, il faut : 1°) que l'intensité du faisceau électronique soit maintenue au minimum ; 2°) que les microphotographies soient faites aussi rapidement que possible ; 3°) que pour la mise au point on utilise une partie du champ qui ne sera pas photographiée ; 4°) que l'aire photographiée soit suffisamment éloignée d'un fil de la grille porte-objet.

Les mêmes effets de grossissement ont été récemment observés sur des substances minérales telles que les oxydes de zinc, de molybdène et de magnésium ([10]).

Procédés de décompte des particules.

L'erreur probable commise sur la taille moyenne d'une dispersion est égale à la racine carrée du nombre de particules mesurées ([11]). Pour réduire l'erreur à 5 %, il faut donc mesurer au moins 400 particules.

Dans la pratique, le nombre de particules à mesurer et le nombre de microphotographies que l'on doit prendre varient avec les différents types de substances et dépendent largement de l'uniformité des diamètres à mesurer. En général, plus faible est l'écart stan-

dard, plus faible est le nombre de particules à examiner.

Ainsi, par exemple, d'excellents résultats sont obtenus avec le minerai de tungstène broyé (18 h), si l'on mesure au moins 700 particules réparties sur dix photographies différentes par échantillon. Il est important de noter que les microphotographies sont prises complètement au hasard.

La mesure des particules peut porter sur trois dimensions : le diamètre long, moyen ou court. Dans quelques cas où la forme géométrie est bien définie deux ou plusieurs dimensions peuvent être importantes.

Les microphotographies peuvent soit être projetées sur un écran, soit observées directement au négatoscope, soit mieux, mesurées sur copie positive au grossissement convenable. Le premier procédé est le plus exact à condition d'éviter les erreurs de pointage dues à l'agrandissement du cliché lors de la projection. Dans ce procédé, les négatifs sont projetés sur un écran avec un grossissement de l'ordre de 200.000, 100.000 ou 50.000, permettant une observation facile. Les mesures de diamètres sont faites avec une règle en matière transparente graduée en millimètres. Un millimètre correspond pour ces grossissements à 50, 100 ou 200 Å respectivement. Des carrés de 15 cm de côté dessinés sur l'écran facilitent l'orientation lors du décompte.

Dans le procédé d'examen au négatoscope, les diamètres sont mesurés à l'aide d'un gabarit de Fairs [12] simplifié [13] ; pour le réaliser, on trace à l'encre de Chine sur une feuille de cellophane des cercles de diamètres croissants de 5 mm en 5 mm, le premier ayant 5 mm de diamètre et le dernier 50 mm. Le diamètre du cercle est mesuré sur le bord externe du trait de façon aussi précise que possible. L'ensemble est photographié avec une réduction au dixième. On obtient ainsi 20 cercles dont les diamètres varient régulièrement de 0,5 mm en 0,5 mm, depuis 0,5 mm jusqu'à 10 mm. En combinant tous les grossissements possibles au microscope électronique, un tel gabarit couvre toutes les dimensions de particules comprises par exemple entre 200 Å (cercle de 0,5 mm, grossissement 23.000 au microscope électronique) et 1,5 μ (cercle de 10 mm, grossissement 7.000 au microscope électronique). Deux cercles successifs du gabarit déterminent un groupe de dimensions. On décompte un certain nombre de particules dont la plus grande dimension est comprise entre les diamètres de ces deux cercles ; ce lot de particules sera classé comme correspondant à une dimension égale à la moyenne des diamètres de deux cercles considérés.

Enfin, dans le travail présenté ici, nous avons utilisé le troisième procédé de décompte des particules. Les microphotographies ont été faites au grossissement de 3.600 et le décompte a été effectué sur des positifs au grossissement de 10.000 à l'aide d'une feuille de celluloïde percée de trous circulaires de diamètres croissants de 1 mm à 10 mm. Un tel gabarit correspond, pour le grossissement de 10.000, à des particules de 0,1 μ à 1 μ.

Répartition de la taille des particules.

Dans l'état actuel de la technique de microscopie électronique, il est très difficile de tracer la courbe de répartition pour des particules dont le diamètre moyen est inférieur à 100 Å. Pour des échantillons aussi fins, les microphotographies à grand pouvoir de résolution et le décompte de quelques particules bien délimitées suffisent probablement à donner une valeur du diamètre moyen, à condition que l'étendue de la dispersion soit faible. Si l'écart entre les diamètres est très grand, il peut être nécessaire de définir l'intervalle à étudier et même de procéder avant l'examen microscopique à des opérations de fractionnement.

Les résultats d'un décompte de particules au microscope électronique sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau I

(Répartition de la taille des particules d'une wolframite)

Diamètre en μ	Fréquence	Fréquence %	Pourcentage cumulatif
6	2	0,26	0,26
5	1	0,13	0,39
4	2	0,26	0,65
3,5	5	0,66	1,31
3	7	0,92	2,23
2,5	18	2,38	4,61
2	21	2,77	7,38
1,5	47	6,21	13,59
1	71	9,39	22,98
0,8	67	8,86	31,84
0,6	67	8,86	40,70
0,4	107	14,15	54,85
0,2	131	17,32	72,17
0,1	114	15,07	87,24
0,05	96	12,69	99,93
	756		

Pour construire une courbe de répartition de la taille des particules, on porte en ordonnée le pourcentage de particules appartenant à chaque groupe

(colonne 3) et en abscisse la taille des particules de chaque groupe (colonne 1).

Dans l'exemple ci-dessus, aussi bien que dans la grande majorité des déterminations de répartition de particules, les résultats expérimentaux se traduisent par une courbe en cloche dissymétrique (fig. 1).

C'est un inconvénient car le calcul des probabilités ne s'applique aisément qu'à des répartitions symétriques. Pour transformer les courbes asymétriques en courbes symétriques, il suffit d'ailleurs de substituer à l'échelle des abscisses linéaires une échelle logarithmique [14]. La figure 2 a été obtenue de cette façon en portant en abscisse le logarithme des dimensions des particules. La courbe de répartition est maintenant symétrique, tandis qu'elle était fortement asymétrique sur la figure 1.

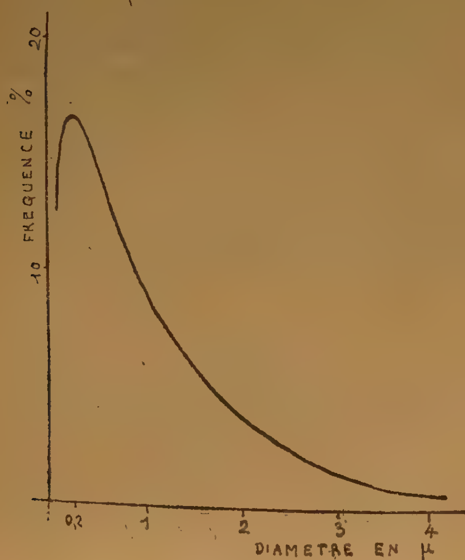


Fig. 1.
(Broyage E — 48 heures)

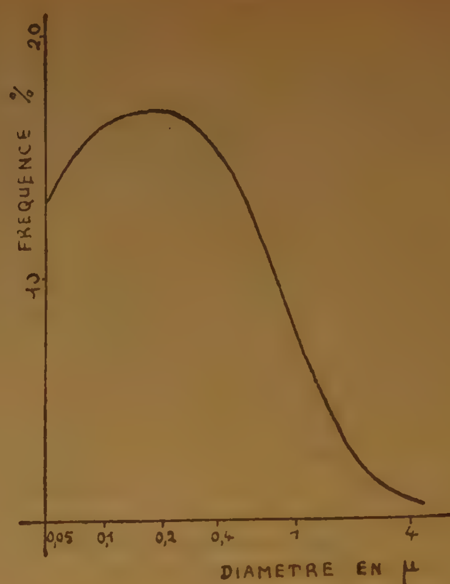


Fig. 2
(Broyage E — 48 heures)

Cette courbe symétrique a pour équation [15] :

$$F(d) = n = \frac{\Sigma n}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(d - d_a)^2}{2\,\sigma^2}\right] \quad (1)$$

où F (d) est la fréquence des observations de diamètre d, Σn le nombre total d'observations, d_a le diamètre moyen arithmétique des particules, défini comme suit :

$$d_a = \frac{n_1 d_1 + n_2 d_2 + \ldots + n_n d_n}{n_1 + n_2 + \ldots + n_n} = \frac{\Sigma\,(nd)}{\Sigma n} \quad (2)$$

n_1, n_2, n_3... étant le nombre de particules ayant les diamètres d_1, d_2, d_3... respectivement, et où σ est l'écart standard (qui est une mesure de l'uniformité des particules) fourni par l'équation :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\Sigma\,[n\,(d - d_a)^2]}{\Sigma n}} \quad (3)$$

La constante σ ne dépend évidemment pas de la forme des particules, mais de l'étalement de fréquences des diamètres.

Si on considère maintenant une répartition asymétrique, en substituant à d_a et σ les logarithmes de leurs valeurs mesurées, on obtient pour l'équation de la courbe de répartition asymétrique l'expression :

$$F(d) = \frac{\Sigma n}{\log \sigma_g \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left[-\frac{(\log d - \log d_g)^2}{2 \log^2 \sigma_g}\right] \quad (4)$$

où d_g est le diamètre moyen géométrique des particules défini comme :

$$d_g = \sqrt{d_1\, d_2\, d_3 \ldots d_n} \quad (5)$$

ou

$$\log d_g = \frac{n_1 \log d_1 + n_2 \log d_2 \ldots + n_n \log d_n}{n_1 + n_2 + \ldots + n_n} = \frac{\Sigma\,(n \log d)}{\Sigma n} \quad (5')$$

et σ_g est l'écart standard géométrique fourni par l'équation :

$$\log \sigma_g = \sqrt{\frac{\Sigma\,[n\,(\log d - \log d_g)^2]}{\Sigma n}} \quad (6)$$

Afin d'éviter des calculs fastidieux résultant de ces équations, HAZEN [16] a préconisé l'emploi de dia-

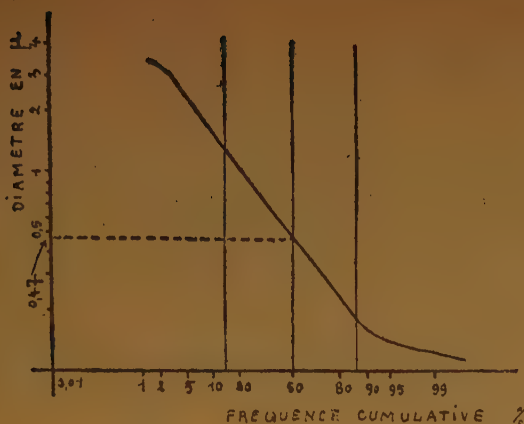


Fig. 3.
(Broyage E — 48 heures)

grammes de probabilité. En abscisse, on porte le pourcentage cumulatif des particules de diamètre supérieur au diamètre donné (colonne 4 du tableau précédent) ce dernier étant porté en ordonnée selon une échelle arithmétique ou logarithmique, suivant que la courbe de répartition est symétrique ou asymétrique (fig. 3).

Les coordonnées d'un point P (x, y) indiquent la proportion (%) de particules (x) de diamètre supérieur au diamètre (y). Dans le commerce, ces diagrammes portent le nom de papier de probabilité arithmétique ou logarithmique. Les résultats du décompte portés sur ces diagrammes fournissent des droites à partir desquelles les déterminations du diamètre moyen des particules et de l'écart standard sont singulièrement simplifiées. Le diamètre moyen pour les deux types de papier est lu directement sur le graphique ; il correspond à l'ordonnée pour laquelle l'abscisse de 50 % coupe la droite. Suivant le papier employé, la moyenne est arithmétique ou géométrique (équations 2 ou 5). L'écart standard est également facilement obtenu à partir du graphique. Pour le papier de probabilité arithmétique, l'écart standard arithmétique (équation 3) est la différence :

diamètre de 84,13 % — diamètre de 50 %
diamètre de 50 % — diamètre de 15,87 %

Pour le papier de probabilité logarithmique, l'écart standard géométrique (équation 6) est le quotient :

$$\frac{\text{diamètre de } 84{,}13\ \%}{\text{diamètre de } 50\ \%} = \frac{\text{diamètre de } 50\ \%}{\text{diamètre de } 15{,}87\ \%}$$

Ainsi les constantes statistiques peuvent être lues très rapidement sur ce genre de graphique ; des calculs fastidieux sont évités et le graphique lui-même est facilement tracé.

Certains diagrammes portés sur le papier de probabilité présentent une première portion qui tourne sa concavité vers l'axe des abscisses, puis une portion rectiligne qui se termine de nouveau par une autre portion de même forme. Ce phénomène résulte du décompte insuffisant de particules des diamètres extrêmes.

Si à la place d'une droite on obtient une courbe concave pour un nombre suffisant de particules comptées, c'est l'indice d'une répartition double. En coordonnées logarithmiques, il est généralement possible de représenter les parties concaves par des droites se rencontrant en un point. Si la répartition double est bien définie, on obtient deux droites presque parallèles (fig 4 et fig. 4 *bis*).

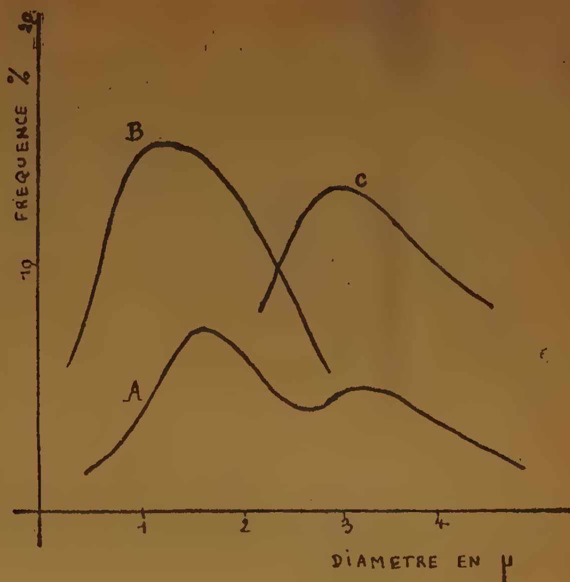


Fig. 4 et 4 bis
(A. répartition entière. — B. fraction de faible diamètre. — C. fraction de grand diamètre)

Une telle répartition double est facile à scinder en deux répartitions simples (B et C). Si d_x et d_y sont les diamètres moyens de deux répartitions et σ_x et σ_y les écarts standards correspondants, le diamètre moyen et l'écart standard de la répartition double sont :

$$d_{x+y} = \frac{n_x d_x + n_y d_y}{n_x + n_y} \qquad (7)$$

$$\sigma_{x+y} = \sqrt{\frac{n_x(\sigma_y^2 + d_x^2) + n_y(\sigma_y^2 + d_y^2)}{n_x + n_y}} - d_{x+y} \qquad (8)$$

où n_x et n_y sont les nombres de particules de chaque répartition.

Calcul de la surface spécifique.

Avec le microscope électronique qui permet de distinguer les formes jusqu'à des diamètres de 100 Å, il n'est pas nécessaire de faire d'hypothèse sur la forme des particules (sphéricité).

Afin d'éviter une erreur communément répandue, il est tout d'abord indispensable de noter que les diamètres statistiques définis plus haut *n'ont aucune signification physique.* Pour définir des propriétés physiques telles que la surface ou le volume, il faut disposer de paramètres statistiques appropriés.

1°) *Cas des particules sphériques ou assimilables à des sphères.*

Le cas le plus simple pour lequel les calculs de la surface spécifique peuvent être faits avec une grande précision et une bonne reproductibilité est évidemment celui des particules sphériques. Il s'étend également au cas de particules de formes variables, d'une particule à l'autre, si on les assimile à des sphères. La précision est alors moins bonne ; pourtant notre travail a montré que la méthode statistique conduisait dans ce cas à des résultats peu éloignés de ceux qu'on obtiendrait par la méthode BET d'adsorption à basse température ([17]).

Soit N le nombre de particules sphériques par unité de poids, ρ la densité vraie des particules et d leur diamètre. On a la relation :

$$\frac{\pi}{6} d^3 N \rho = 1 \qquad (9)$$

Puisque la surface spécifique (surface par unité de poids) est :

$$S_{sp} = N \pi d^2 \qquad (10)$$

en substituant cette valeur de S_{sp} dans l'équation (9), on obtient :

$$S_{sp} = \frac{6}{\rho} \cdot \frac{1}{d} \qquad (11)$$

Pour des particules sphériques de diamètres différents, on peut prendre la moyenne des inverses des diamètres mesurés (moyenne harmonique) : ([15])

$$\frac{n}{d_h} = \frac{1}{d_1} + \frac{1}{d_2} + \cdots + \frac{1}{d_n} \qquad (12)$$

où d_h est appelé diamètre moyen harmonique. Pour n_1, n_2, n_3... n_n, particules correspondant au diamètre d_1, d_2, d_3... d_n, l'équation prend la forme générale :

$$\frac{1}{d_h} = \frac{1}{\Sigma n} \Sigma \frac{n}{d} \qquad (13)$$

Il est cependant inutile d'effectuer avec les résultats expérimentaux des calculs suivant l'équation (13) pour obtenir la valeur du diamètre moyen harmonique (ou plutôt de son inverse). Les constantes statistiques définies plus haut permettent de calculer les constantes physiques nécessaires, grâce aux transformations de HATCH et CHOATE (11) pour les répartitions asymétriques (les plus fréquentes) :

$$\frac{1}{d_h} = \frac{1}{\Sigma n} \Sigma \frac{n}{d} = \frac{\Sigma n}{\Sigma n \log \sigma_g \sqrt{2\pi}} \int_0^\infty \frac{1}{d} \exp. \left[- \frac{(\log d - \log d_g)^2}{2 \log^2 \sigma_g} \right] d(\log d) \qquad (14)$$

En intégrant cette expression, on trouve :

$$\log d_h = \log d_g - 1{,}151 \log^2 \sigma_g \qquad (14')$$

Cette équation tient compte non seulement du diamètre moyen géométrique, mais également de l'écart standard géométrique, donc de l'*étalement de fréquence des diamètres.* En négligeant ces corrections, on risque de trouver des valeurs erronées pour des courbes de répartition très étalées.

2°) *Cas des particules non sphériques.*

Si la forme des particules est bien caractérisée, mais non sphérique (cas de cristaux), le calcul de la surface spécifique peut être également très précis. Il est d'abord nécessaire de déterminer les paramètres physiques qui interviennent dans le calcul de la surface spécifique de particules à forme cristalline.

Soit d le diamètre de la particule et V le volume total des particules, on a :

$$V = \Sigma n d^3 \qquad (15)$$

Si d_v^3 est la mesure du volume d'une particule

moyenne hypothétique et Σn, le nombre total des particules, il vient (18) (19) :

$$\Sigma n = \frac{\Sigma n d^3}{d_v^3} \quad (16)$$

d'où :

$$d_v = \sqrt[3]{\frac{\Sigma n d^3}{\Sigma n}} \quad (17)$$

Le même raisonnement s'applique à la constante de surface. La surface totale des particules est $\Sigma n d^2$ où n est le nombre de particules de diamètre d. Puisque Σn est le nombre total des particules, le diamètre d_s d'une particule hypothétique ayant une surface moyenne d_s^2 est donné (18) (19) par :

$$d_s = \sqrt{\frac{\Sigma n d^2}{\Sigma n}} \quad (18)$$

Il est de nouveau inutile d'effectuer des calculs selon les équations (17) et (18) à partir des résultats expérimentaux. Les transformations de HATCH et CHOATE [14] permettent de nouveau un calcul facile des constantes d_v et d_s, à partir des paramètres statistiques d_g et σ_g.

$$\log d_s^2 = \log d_g^2 + 4{,}605 \log^2 \sigma_g \quad (19)$$

$$\log d_v^3 = \log d_g^3 + 10{,}362 \log^2 \sigma_g \quad (20)$$

Pour des particules de forme irrégulière ayant un diamètre statistique d_v et un volume V, GREEN [19] et MARTIN [20] ont montré que le rapport :

$$\frac{V}{d_v^3} = \text{constante} = a_v \quad (21)$$

Si les particules sont constituées par des sphères de différentes tailles, la valeur de la constante est : $a_v = \frac{\pi}{6}$.

De même, si S est la surface d'une répartition de particules ayant un diamètre moyen d_s, le rapport

$$\frac{S}{d_s^2} = \text{Constante} = d_s \quad (22)$$

Pour les sphères $a_s = \pi$. Les constantes a_v et a_s sont appelées respectivement facteurs de forme de volume et de surface.

Soit maintenant N le nombre de particules par unité de poids d'une substance de densité ρ ; on a :

$$V = \frac{1}{\rho N} = a_v d_v \quad (23)$$

Si S_{sp} est la surface spécifique (surface par unité de poids) de la substance, en combinant (22) et (23), il vient :

$$S_{sp} = SN = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{a_s}{a_v} \cdot \frac{d_s^2}{d_v^3} \quad (24)$$

En utilisant les transformations de HATCH et CHOATE pour d_s et d_v [équations (19) et (20)], l'équation (24) devient :

$$\log S_{sp} = \log \frac{a_s}{\rho a_v} - \log d_g - 5{,}757 \log^2 \sigma_g \quad (25)$$

équation fondamentale pour le calcul des surfaces spécifiques à partir de paramètres statistiques d_g et σ_g, *tenant compte de l'étalement des fréquences de diamètres.*

Le rapport des facteurs de surface et de volume $\frac{a_s}{a_v}$ est une mesure de la forme de particules (21).

Pour les sphères $\frac{a_s}{a_v} = 6$.

Les valeurs du facteur $\frac{a_s}{a_v}$ pour les différentes formes de particules ont été calculées par HEYWOOD [22].

Détermination de l'efficacité d'un broyage.

D'après ce qui précède, pour des particules n'ayant pas de facteur de forme constant, le décompte au microscope électronique fournit des résultats approchés. Il est donc nécessaire de rechercher dans quelle mesure la surface spécifique que l'on en déduit correspond à celle que donne la méthode d'adsorption d'azote à — 195° C (méthode BET) [17].

Une telle comparaison de surfaces spécifiques perd toute sa valeur s'il s'agit des substances poreuses dont l'aire superficielle totale, facilement mesurée par la méthode BET [23] échappe au microscope électronique. Aussi a-t-on choisi pour cette étude la wolframite qui est parfaitement compacte.

Pour obtenir des poudres de dimensions et structures très variées, cette wolframite est soumise à des broyages préalables effectués dans trois types de broyeurs :

E. — Broyeur à boulets de faible capacité, durée échelonnée entre 24 et 60 heures.

F. — Broyeur à boulets de grande capacité, durée échelonnée entre 3 et 6 heures.

U. — Broyeur à turbulence comportant un sélecteur qui élimine pratiquement les grains plus petits que 1 μ et plus gros que 20 μ.

Les suspensions à examiner ont été homogénéisées par ultra-sons avant d'être déposées sur les collodions porte-objet. Les microphotographies montrent que les particules ont des formes variables avec des contours déchiquetés. On est donc obligé d'assimiler ces particules aux sphères qui les contiennent juste. Leur plus grand diamètre est mesuré sur les agrandissements à 10.000 à l'aide du gabarit en cellu-

loïde décrit plus haut. Les résultats du décompte des particules de différentes poudres sont montrés sur les figures 5 et 6 qui donnent la fréquence relative de dimensions s'échelonnant entre 0,1 et 4 μ. Les transformées linéaires obtenues sur le papier de probabilité logarithmique permettent une évaluation facile du diamètre moyen statistique d_g et de l'écart standard σ_g. Le calcul de la surface spécifique a été fait en utilisant l'équation (11) avec $d = dh$, dh, étant donné par l'équation (14').

A partir des mesures de surfaces spécifiques par la méthode BET, il est également possible, grâce à la relation (11) de calculer le diamètre moyen des grains supposés sphériques. Dans cette équation intervient la densité ρ de l'échantillon ; mesurée avec de l'hélium, ρ = 6,85 pour toutes les poudres.

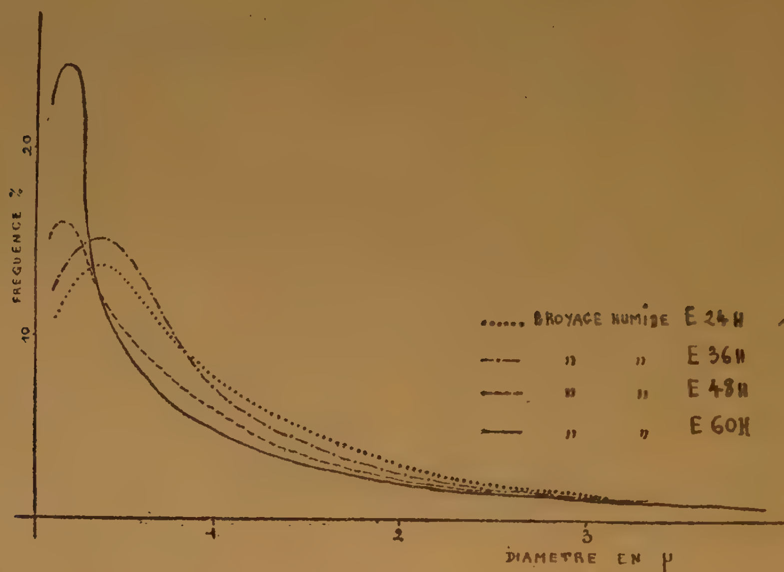


Fig. 5.

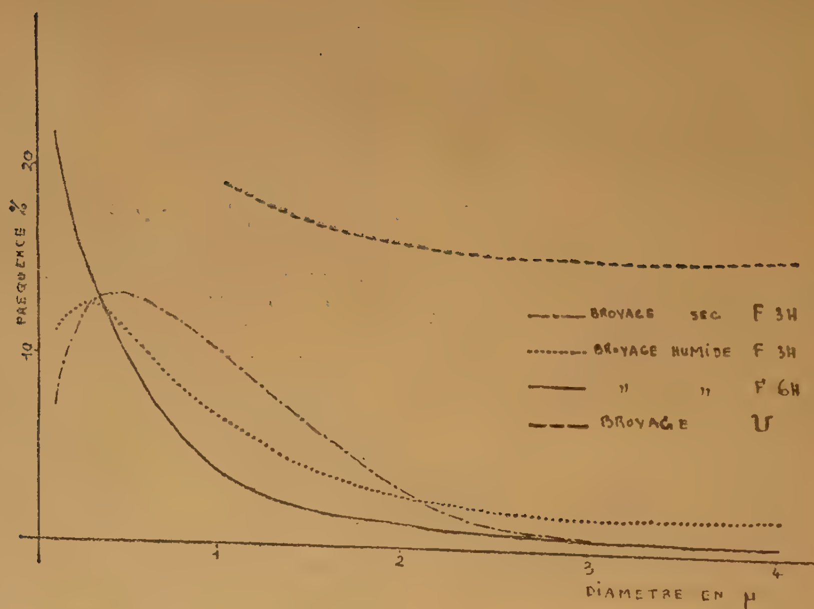


Fig. 6.

Des attaques chimiques ont été faites sur tous les échantillons. Dans un premier essai, 10 g de minerai ont été traités pendant trois heures, à l'ébullition, par le mélange : acide chlorhydrique concentré (15 cm^3), eau (10 cm^3). Dans un deuxième essai, 10 g de minerai ont été traités pendant quatre heures, à l'ébullition, par 25 cm^3 d'une solution de soude caustique à 40° B. Dans un troisième essai, 10 g de minerai ont été traités pendant trois heures, à l'ébullition, par 25 cm du mélange : acide sulfurique à 66° B (55 %), eau (50 %).

Après filtration, l'anhydride tungstique non attaqué a été dosé et le chiffre trouvé rapporté à la teneur initiale du minerai en WO_3 (66,70 %). Les valeurs obtenues pour les différents essais figurent dans les colonnes 7, 8 et 9 du tableau II.

TABLEAU II

Broyage	Surface spécifique m^2/g		K	Diamètre moyen		Taux de WO_3 non attaqué		
	S.ME	S.BET		ME	BET	par HCl	par NaOH	par SO_4H_2
E_1	1,8	1,7	0,9	0,49	0,52	1,91	2,86	2,20
E_2	1,9	2,4	1,3	0,45	0,36	0,57	0,83	0,87
E_3	2,3	2,7	1,2	0,43	0,32	0 34	0,51	0,65
E_4	3,3	4,4	1,3	0,27	0,23	0,02	0,03	0,04
F_1	1,8	1,8	1,0	0,49	0,49	17,65	22,40	—
F_2	2,9	3,3	1,1	0,34	0,27	3,81	4,45	—
F_3	1,8	2,0	1,1	0,48	0,44	3,71	4,68	—
U	0,27	1,1	4	3,2	1	4,60	7,36	7,25

E_1 Broyage humide 24 h
E_2 Broyage humide 36 h
E_3 Broyage humide 48 h
E_4 Broyage humide 60 h
F_1 Broyage humide 3 h
F_2 Broyage humide 6 h
F_3 Broyage sec 3 h
U Broyage sec sélection par cyclone.

Dans la première colonne sont décrits le mode et la durée du broyage. Les valeurs des surfaces spécifiques S mesurées par le décompte au microscope électronique et par adsorption d'azote figurent dans les colonnes 2 et 3. La quatrième colonne contient les valeurs du rapport $K = S_{BET}/S_{ME}$. Les colonnes 5 et 6 donnent les valeurs des diamètres moyens définis plus haut. Dans les colonnes 7, 8 et 9 figurent les taux de WO_3 non attaqué après traitement chimique.

Il résulte de l'examen de ce tableau que les valeurs des surfaces spécifiques mesurées soit par l'adsorption d'azote, soit au microscope électronique, augmentent parallèlement avec la durée du broyage. C'est donc que le microscope électronique permet de calculer la surface spécifique de particules de formes et de dimensions très variables. Pour les sept premières poudres, K reste compris entre 0,9 et 1,3 donc voisin de 1 ; la surface spécifique de particules non poreuses, mesurée au microscope électronique, est donc correcte à 30 %.

La huitième préparation « U » donne une valeur K = 4 anormalement élevée. Il convient toutefois de remarquer d'une part, que cet échantillon provient d'un broyeur à turbulence qui disloque les grains en leur donnant une forme dendritique très complexe et, par suite, à diamètre égal, une surface totale dépassant largement celle de particules telles que E ou F plus ou moins émoussées par l'action abrasive des boulets, d'autre part, que la courbe de répartition des dimensions, contrairement à celles des autres poudres, ne présente pas de maximum net vers les faibles diamètres. C'est une conséquence de la sélection par vent. Pour ces deux raisons, la surface spécifique calculée à partir des paramètres statistiques est plus faible que la surface réelle.

La connaissance du facteur K est donc très importante. Il renseigne sur la structure superficielle des particules. C'est un indice de forme.

La similitude des rendements (tableau II) obtenus dans l'attaque de la wolframite par HCl, NaOH, SO_4H_2 montre bien que l'activité réactionnelle est directement liée à l'importance de la surface de contact solide-liquide.

Les mesures rassemblées dans le tableau II, colonnes 2, 3 et 4, permettent d'apprécier l'efficacité d'un broyage. Les quatre premières mesures, E_1 E_2, E_3, E_4, s'accordent parfaitement avec les résultats de l'attaque chimique. La prolongation du broyage a pour conséquence une augmentation parallèle de la surface spécifique et des rendements d'attaque (aucun grain n'a échappé à l'action du broyeur).

Les trois mesures suivantes, F_1, F_2, F_3, sont discordantes. A surface spécifique égale, les taux d'extraction sont beaucoup plus faibles que précédemment. La raison en est que le broyage, pourtant très efficace, n'a pas intéressé toutes les particules. L'effet est particulièrement sensible pour F_1 et F_2 car le broyage humide a été conduit avec une quantité de liquide insuffisante ; la masse, broyée à l'état pâteux, s'est mal mélangée. L'essai F_3 effectué à sec est déjà plus satisfaisant, un nombre plus faible de grosses particules échappe au broyage. Un passage au tamis 300 confirme cette explication en mettant en évidence dans ces dispersions des grains $> 40\ \mu$.

La dernière étude « U » anormale au premier abord est au contraire fort intéressante. Le rapport élevé K = 4 s'explique par la forme déchiquetée des particules broyées et par l'absence de particules très fines. Pourtant, le taux d'extraction atteint est en

bon accord avec les valeurs de la série E. Il fallait s'y attendre puisque le dispositif de sélection élimine les gros grains, mal broyés, cause des mauvais rendements observés avec le broyeur F.

En somme, le microscope électronique se révèle comme un auxiliaire précieux dans l'étude des dispersions et des méthodes de broyage. Les renseignements qu'il fournit, exploités grâce au calcul statistique, prennent un caractère quantitatif. Sous cette forme, ils permettent d'expliquer et même de prévoir le comportement physico-chimique d'une dispersion.

Laboratoire d'Optique Electronique et de Physique du Métal, Laboratoire de Chimie Iudustrielle
Université de Lyon

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(1) Boswell F.W. — *Brit. J. Exptl. Path.*, **28**, 253, 1947.
(2) Watson J. H. L. — *Anal. Chem.*, **20**, 576, 1948.
(3) Schuster M. C. et Fullam E. F. — *Anal. Chem.*, **18**, 653, 1946.
(4) Watson J. H. L. — *Can. J. Res.*, **21**, 89, 1943.
(5) Bernard R. — *Communic. au Congrès de Microscopie Electronique*, Paris, 1950.
(6) Hillier J. — *J. Appl. Phys.*, **17**, 411, 1946.
(7) Hillier J. et Ramberg E. G. — *J. Appl. Phys.*, **18**, 48, 1947.
(8) Forestier H., Haaser Ch. et Uhl M. — *Communic. au Congrès de Microscopie Electronique*, Paris, 1950.
(9) Watson J. H. L. — *J. Appl. Phys.*, **18**, 153, 1947.
(10) Coslett V. E. — *J. Appl. Phys.*, **18**, 844, 1947.
(11) Scrase F. J. — *Quarterly J. Royal Meteor. Soc.*, **61**, 367, 1935.
(12) Fairs G. L. — *Chem. & Ind.*, **62**, 374, 1943.
(13) Mathieu-Sicaud A. — *Thèse*, Paris, 1950.
(14) Hatch T. et Choate S. P. — *J. Franklin Inst.*, **207**, 369, 1929.
(15) Dalla Valle J. M. — *Micromeritics*. N. Y. Pitman Publ. Co., 1943.
(16) Hazen A. — *Trans. A.S.C.E.*, **77**, 1539, 1914.
(17) Brunauer S., Emmett P. H. et Teller E. — *J.A.C.S*, **60**, 309, 1938.
(18) Perrot G. S. J. et Kinney S. P. — *J. Am. Ceram. Soc.*, **6**, 417, 1923.
(19) Green H. — *J. Franklin Inst.*, **204**, 713, 1927.
(20) Martin G. et Al. — *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **23**, 61, 1923.
(21) Fair G. M. et Hatch L. P. — *J. Am. Water Works Ass.*, **25**, 1551, 1933.
(22) Heywood H. — *Proc. Inst. Mech. Eng.*, **125**, 383, 1933.
(23) Imelik B., Teichner S. et Carteret Y. — *J. Chim. Phys.*, **49** (1952).
(24) Mollenstedt G. — *Troisième Congrès de Microscopie Electronique*, Hambourg, 1951.

MÉCANISME D'OXYDATION THERMIQUE LENTE DES SUBSTANCES ORGANIQUES EN PHASE GAZEUSE

par Michel NICLAUSE

Manuscrit reçu le 20-12-51

RÉSUMÉ

Nous proposons dans cette note un mécanisme typique simple d'oxydation *thermique lente* d'une substance organique *gazeuse* RH : il comporte les deux processus de propagation des chaînes généralement admis. Son originalité tient au fait qu'il admet que :

a) l'initiation des chaînes relève simultanément de deux processus thermiques : l'un consiste en une réaction bimoléculaire entre RH et O_2, l'autre en une décomposition monomoléculaire lente de l'hydroperoxyde RO_2H formé ;

b) la rupture des chaînes provient de l'interaction de deux radicaux porteurs de chaînes, alors que les auteurs font généralement appel à d'autres processus (*), qui nous semblent peu vraisemblables ; à des concentrations relatives d'oxygène « notables », les porteurs de chaînes les plus abondants étant les radicaux peroxydiques RO_2—, la rupture des chaînes implique essentiellement la destruction mutuelle de deux de ces radicaux.

L'acétaldéhyde apparaît comme un exemple particulièrement favorable pour confronter avec l'expérience les prévisions de ce mécanisme. Mais il semble bien que des schémas cinétiques du même type puissent rendre compte de l'oxydation thermique lente d'autres substances organiques gazeuses (en particulier de molécules possédant, comme les aldéhydes, un atome d'hydrogène « mobile »).

Il est remarquable, par ailleurs, que des schémas comportant les mêmes types de processus de propagation et de rupture que le mécanisme précédent permettent également d'interpréter l'oxydation, *en solution*, de nombreuses substances organiques.

Il semble donc que l'oxydation hydroperoxydique lente (thermique ou photochimique), en phase gazeuse ou liquide, d'un assez grand nombre de molécules organiques relève essentiellement d'un même type de mécanisme en chaînes par radicaux libres : pour une substance donnée, en passant d'un type d'oxydation à un autre, seul varierait le mode d'initiation des chaînes.

L'oxydation des substances organiques en phase gazeuse a été étudiée expérimentalement et théoriquement par de nombreux chercheurs ([1]). Malgré la complexité du sujet, les auteurs sont maintenant parvenus à un assez bon accord sur les traits essentiels de la réaction. Mais de nombreux faits (cinétiques en particulier) sont encore à expliquer et il reste à préciser dans le détail, le mécanisme intime de nombreuses réactions d'oxydation en phase gazeuse.

Dans la présente note (*), nous proposons un mécanisme typique simple (en chaînes de radicaux libres), qui semble rendre compte de l'oxydation *thermique lente* d'assez nombreuses substances organiques *gazeuses* (en particulier de molécules possédant, comme les aldéhydes, un atome d'hydrogène « mobile »).

Les processus de propagation et de rupture de ce mécanisme sont de mêmes types que ceux proposés, pour la première fois, par Bolland et Gee ([2]) pour interpréter l'oxydation d'hydrocarbures éthyléniques *en solution*.

* * *

I. — PARTIE THÉORIQUE

Considérons une réaction d'*oxydation thermique lente, en phase gazeuse homogène*, d'une substance organique RH conduisant essentiellement à la formation d'un *hydroperoxyde* RO_2H.

Il est généralement admis par les auteurs (Ubbelohde, Jost, Norrish, Lewis et Von Elbe, Walsh, ...) ([1]) que la plupart des oxydations de ce type sont des réactions *en chaînes par radicaux libres*, dont la *propagation* relève des processus :



$$\left\{ \begin{array}{l} R— + O_2 \rightarrow RO_2— \\ RO_2— + RH \rightarrow RO_2H + R— \end{array} \right.$$

(*) En particulier, pour chercher à interpréter l'indépendance de la vitesse d'oxydation et de la concentration de O_2 (pour des valeurs « notables » de celle-ci), il a fréquemment été admis qu'une molécule O_2 participe au processus de rupture.

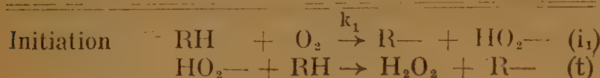
(*) Les idées essentielles de ce travail ont été exposées, le 21 juin 1951, devant la Section Nancéienne de la Société Chimique de France.

Il nous semble logique de supposer que la *rupture* des chaînes est due à l'interaction de deux quelconques des *porteurs de chaînes* (R— et RO_2—), ceux-ci étant les radicaux les plus abondants, du moins tant que les chaînes sont suffisamment longues.

Quant à l'*initiation* des chaînes, elle implique certainement une *réaction bimoléculaire entre RH et* O_2, les deux seules substances qui soient en présence à l'instant initial. Par ailleurs, on sait que les hydroperoxydes sont des substances thermiquement peu stables, dont la pyrolyse donne généralement naissance à des radicaux libres ([3]) ; il est donc vraisemblable de supposer que *l'hydroperoxyde* RO_2H *formé se décompose lentement en radicaux libres, qui initient eux-mêmes de nouvelles chaînes.*

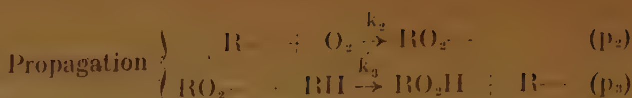
Le mécanisme typique d'oxydation thermique lente, en phase gazeuse, d'une substance organique serait alors le suivant :

SCHÉMA CINÉTIQUE N° I



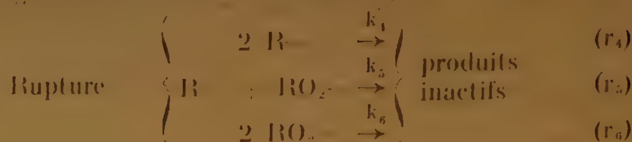
Initiation

$$RH + O_2 \xrightarrow{k_1} R— + HO_2— \quad (i_1)$$
$$HO_2— + RH \rightarrow H_2O_2 + R— \quad (t)$$



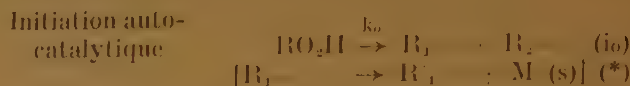
Propagation

$$R— + O_2 \xrightarrow{k_2} RO_2— \quad (p_2)$$
$$RO_2— + RH \xrightarrow{k_3} RO_2H + R— \quad (p_3)$$



Rupture

$$2\,R— \xrightarrow{k_4} \quad (r_4)$$
$$R— + RO_2— \xrightarrow{k_5} \quad (r_5) \quad \text{produits inactifs}$$
$$2\,RO_2— \xrightarrow{k_6} \quad (r_6)$$



Initiation auto-catalytique

$$RO_2H \xrightarrow{k_0} R_1— + R_2— \quad (i_0)$$
$$[R_1— \rightarrow R'_1— + M \quad (s)] \quad (*)$$

et, en désignant par R_i les radicaux R_1 ou R'_1 et R_2 :



$$R_i— + RH \rightarrow R_iH + R— \quad (t')$$

Ce schéma admet que les radicaux HO_2— et R_i— nés dans les processus d'initiation i_1 et i_0 sont convertis presqu'immédiatement en radicaux R— par les processus de transfert t et t'.

La nature chimique exacte des radicaux R_i— importe peu du point de vue cinétique ; il est très vraisemblable cependant que ceux-ci correspondent à la rupture de la liaison peroxydique, c'est-à-dire que R_1— et R_2— représentent en fait les radicaux RO— et —OH respectivement.

* * *

Le mécanisme typique précédent ne semble pas avoir été proposé jusqu'ici pour interpréter une réaction d'oxydation thermique en phase gazeuse ; par suite, l'étude mathématique, d'ailleurs assez complexe, d'un tel schéma n'a pas été envisagée.

Une telle réaction est *auto-catalytique* puisqu'un des produits formés (RO_2H) participe à l'initiation des chaînes. Toutefois, ceci n'entraîne pas nécessairement que l'oxydation manifeste une période d'induction : les variations de la vitesse de réaction avec le temps, au cours d'une même expérience, ont une allure qui dépend des concentrations initiales de RH et de O_2 et de la température.

Le calcul montre que la concentration instantanée de RO_2H varie suivant l'expression :

$$\frac{d\,(RO_2H)}{dt} = \frac{k_3\, k_1^{1/2} \{(RH)\,(O_2) + \alpha\,(RO_2H)\}^{1/2}\,(RH)}{(k_4\,\beta^2 + k_5\,\beta + k_6)^{1/2}} - k_0\,(RO_2H), \text{ avec : } \alpha = \frac{k_0}{k_1} \text{ et } \beta = \frac{k_3\,(RH)}{k_2\,(O_2)}$$

Mais généralement l'addition de O_2 moléculaire à un radical libre R— (processus p_2) a lieu beaucoup plus facilement que l'arrachement, par un radical peroxydique RO_2—, d'un atome H d'une molécule RH (processus p_3) ([4,5]) ; c'est dire que *la constante de vitesse* k_3 *est généralement très petite devant* k_2. Aussi, *pourvu qu'on travaille avec des rapports* $(O_2)/(RH)$ *qui ne soient pas trop faibles* (concentrations relatives d'oxygène « *notables* »), β est très petit devant 1 ; ceci revient à dire que les radicaux RO_2— sont beaucoup plus abondants que les radicaux R— et que, par suite, *le seul processus de rupture important est* r_6.

L'expression précédente prend alors la forme plus simple suivante :

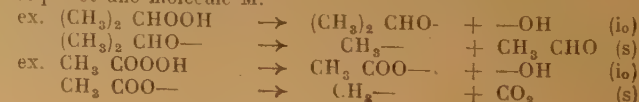
$$v = \frac{d(RO_2H)}{dt} = k_3 \left(\frac{k_1}{k_6}\right)^{1/2} \{(RH)\,(O_2) + \alpha\,(RO_2H)\}^{1/2}\,(RH) - k_0\,(RO_2H)$$

Une telle réaction n'a pas d' « ordres » définis.

La longueur de chaînes λ, qu'on peut définir comme le rapport de la vitesse des processus de propagation à la somme des vitesses des deux processus d'initiation, s'écrit :

$$\lambda = \frac{k_3\,(RH)}{k_6^{1/2}\,[k_1(RH)\,(O_2) + k_0\,(RO_2H)]^{1/2}}$$

(*) Dans certains cas, le radical R_1— peut être très instable et se décomposer quasi immédiatement en un radical plus simple R'_1— et une molécule M.



ex. $(CH_3)_2\,CHOOH \rightarrow (CH_3)_2\,CHO— + —OH \quad (i_0)$

$(CH_3)_2\,CHO— \rightarrow CH_3— + CH_3\,CHO \quad (s)$

ex. $CH_3\,COOOH \rightarrow CH_3\,COO— + —OH \quad (i_0)$

$CH_3\,COO— \rightarrow CH_3— + CO_2 \quad (s)$

Nous supposerons que la vitesse k_1 (RH) (O_2) du processus d'initiation i_1 est très petite devant la vitesse des processus de propagation p_2 et p_3.

Quand la réaction progresse, la longueur de chaînes λ diminue ; bien qu'elle puisse être considérable durant les premiers stades de la réaction, elle peut devenir très petite durant les stades avancés de celle-ci.

Considérons successivement ces deux cas typiques :

1. — CINÉTIQUE D'OXYDATION EN CHAINES « LONGUES ».

Lorsque la vitesse k_0 (RO_2H) du processus d'initiation autocatalytique i_0 est négligeable devant celle des processus de propagation p_2 et p_3, les chaînes sont « longues » et la vitesse globale v est égale à la vitesse de consommation de O_2 ou RH ; la stoechiométrie de la réaction s'écrit presqu'exactement :



$$RH + O_2 = RO_2H.$$

Le calcul montre alors qu'*à un taux de réaction donné* (par ex. 25 % ou 50 %, valeurs généralement adoptées par les expérimentateurs), *la vitesse v augmente très rapidement avec la concentration initiale* $(RH)_0$ *de la substance organique* [à $(O_2)_0$ constant] ; par contre, *elle ne varie que très peu avec la concentration initiale* $(O_2)_0$ *de l'oxygène* [à $(RH)_0$ constant], du moins si le rapport $\frac{(O_2)_0}{(RH)_0}$ est supérieur à 0,4 environ.

2. — CINÉTIQUE D'OXYDATION EN CHAINES « COURTES ».

A des stades avancés de l'oxydation, les chaînes peuvent devenir « courtes » et les vitesses de consommation de O_2 et de RH supérieures à v.

A un certain moment, *la concentration en hydroperoxyde passe alors par un maximum.*

A cet instant, si aucun autre processus que ceux du schéma I (à l'exclusion de r_4 et r_5) ne devient important, la concentration (maximum) de RO_2H et les vitesses de consommation de O_2 et de RH sont *indépendantes* de la concentration de O_2 et proportionnelles au *carré* de la concentration instantanée de RH.

Il n'est pas exclu cependant que des complications apparaissent éventuellement lorsque les chaînes sont très « courtes » ; le mécanisme réactionnel peut alors devenir fort complexe : en particulier, des processus de rupture autres que r_6 peuvent intervenir.

Notons enfin que lorsque la réaction d'oxydation proprement dite est terminée, c'est-à-dire quand le moins abondant des réactifs (RH ou O_2) a été consommé, on assiste à la décomposition thermique de RO_2H (en présence de celui des deux réactifs qui est en excès).

II. — CONFRONTATION AVEC L'EXPÉRIENCE L'EXEMPLE DE CH_3CHO

A. — L'examen de l'abondante littérature [1] sur l'oxydation thermique lente en phase gazeuse montre qu'avec de nombreuses molécules organiques, des substances hydroperoxydiques ont été décelées ; la réaction est de nature autocatalytique et, aux concentrations d'oxygène relativement importantes auxquelles elle a été étudiée, la vitesse de réaction dépend très peu de la concentration initiale de l'oxygène, mais beaucoup de celle de la substance organique, tout comme le laisse attendre le mécanisme précédent, lorsque le processus de rupture prépondérant est r_6.

Malheureusement, assez souvent, la confrontation avec l'expérience, des prévisions du schéma précédent se trouve limitée par l'une au moins des deux raisons suivantes :

a) on ne possède pas assez d'observations expérimentales : en particulier, on s'est souvent contenté de suivre les variations de pression en fonction du temps ;

b) assez fréquemment, aux températures où la vitesse d'oxydation est appréciable, l'hydroperoxyde formé est très instable : on se trouve alors rapidement dans le cas fort complexe des chaînes très « courtes », ce qui complique énormément l'analyse du mécanisme réactionnel.

Enfin, il est possible qu'intervienne, dans certains cas pratiques d'oxydation, des complications (*) au mécanisme simple précédent, sur lesquelles nous reviendrons ailleurs en détail.

B. — Le cas des aldéhydes (**) et plus particulièrement de *l'acétaldéhyde* nous semble intéressant parce qu'il échappe aux objections précédentes : la réaction thermique, à basse température et en phase gazeuse, entre CH_3CHO et O_2 a fait l'objet de nombreux travaux expérimentaux [cf. ([6], [7], [8])] ; de plus, l'acide peracétique formé se décompose suffisamment lentement (aux températures où la vitesse d'oxydation est appréciable) pour qu'on soit dans le cas simple

---

(*) Une complication apparaît, par exemple, lorsque la molécule M, née dans le processus s, est elle-même facilement oxydable ; c'est en particulier le cas quand M est un aldéhyde.

(**) L'étude du mécanisme d'oxydation des aldéhydes aliphatiques présente un intérêt tout particulier : elle est en effet étroitement liée à l'oxydation des hydrocarbures, puisque cette dernière donne naissance à des aldéhydes (vraisemblablement par des processus de type s).

de chaînes « longues » pendant une durée relativement grande de la réaction.

1. — Deux schémas cinétiques ont déjà été proposés pour cette réaction :

a) l'un [6] cherche à interpréter l'allure des variations de la vitesse avec le temps au cours d'une même expérience ;

b) l'autre [7] rend approximativement compte de l'influence des concentrations initiales sur la vitesse à un taux de réaction relativement bas.

Mais aucun de ces deux schémas ne permet de représenter, *à la fois*, les variations de la vitesse avec le temps et avec les concentrations initiales. De plus, ces schémas impliquent des processus de rupture peu vraisemblables et sont difficilement compatibles avec l'énergie d'activation moyenne mesurée (15 kcal environ).

2. — Le schéma général n° I s'écrit comme suit, dans ce cas ($R = CH_3CO$) et à des *concentrations relatives d'oxygène « notables »* (cf. schéma n° II).

On en déduit l'équation de vitesse suivante :

$$\frac{d\,(CH_3CO_3H)}{dt} = k_3 \left(\frac{k_1}{k_6}\right)^{1/2} \left\{(CH_3CHO)\,(O_2) + \alpha\,(CH_3CO_3H)\right\}^{1/2} (CH_3CHO) \;-\; k_0\,(CH_3CO_3H)$$

On peut montrer que cette expression rend compte des caractéristiques expérimentales essentielles de cette oxydation.

En particulier :

a) elle interprète l'allure autocatalytique de la réaction ;

b) elle rend compte du fait qu'à un taux de réaction relativement bas (10 à 50 % environ) la vitesse est pratiquement indépendante de la concentration initiale de O_2 (pour des rapports $(O_2)_0/(CH_3CHO)_0$ compris entre 0,5 et 2 environ), tandis qu'elle est fortement influencée par la concentration initiale de CH_3CHO ;

c) elle est compatible avec l'énergie d'activation moyenne mesurée (15 kcal environ) ;

d) elle interprète le fait qu'à des stades avancés de la réaction, la concentration du peracide passe par un maximum en fonction du temps.

3. — Le mécanisme n° II n'est plus valable pour de *très faibles concentrations relatives de O_2*, car, comme nous l'avons vu, des processus de rupture des types r_4 et r_5 (impliquant ici la participation de radicaux $CH_3CO—$) peuvent alors devenir importants.

D'autre part, dès 420° K environ, le radical $CH_3CO—$ se décompose à une vitesse appréciable [9] :



$$CH_3CO \rightarrow CH_3 + CO \qquad (p'_2)$$

Il peut alors :

a) soit réagir avec O_2 et propager la *chaîne d'oxydation* par les processus p_2 et p_3 du schéma précédent ;

b) soit se décomposer et propager la *chaîne de décomposition* [10] par les processus :



$$CH_3CO— \rightarrow CH_3— + CO \qquad (p'_2)$$



$$CH_3— + CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CH_3CO— \qquad (p'_3)$$

Or, à une température donnée, le radical $CH_3CO—$ a d'autant plus de chance de se décomposer que la concentration de O_2 est plus faible. On prévoit donc qu'on puisse observer une *décomposition induite*, importante par rapport à l'oxydation, en travaillant avec des *traces de O_2*. C'est effectivement ce qui a été observé dès 420° K [8].

III. — COMPARAISON DES DIFFÉRENTS TYPES DE RÉACTIONS D'OXYDATION PAR L'OXYGÈNE MOLÉCULAIRE

1. — Les processus de *propagation* et de *rupture* du schéma n° II ont déjà été invoqués pour interpréter la *photo*-oxydation de CH_3CHO en phase *gazeuse*

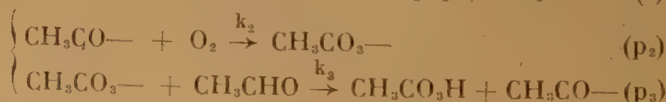
Schéma cinétique n° II

Initiation ....



$$CH_3CHO + O_2 \xrightarrow{k_1} CH_3CO— + HO_2— \qquad (i_1)$$
$$HO_2— + CH_3CHO \rightarrow H_2O_2 + CH_3CO— \qquad (t)$$

Propagation ....



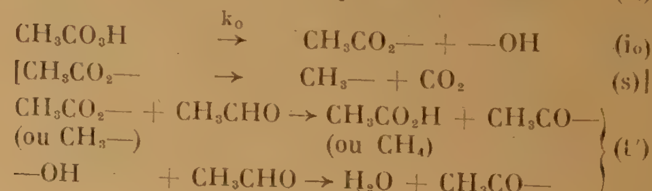
$$CH_3CO— + O_2 \xrightarrow{k_2} CH_3CO_3— \qquad (p_2)$$
$$CH_3CO_3— + CH_3CHO \xrightarrow{k_3} CH_3CO_3H + CH_3CO— \qquad (p_3)$$

Rupture ....



$$2\,CH_3CO_3— \xrightarrow{k_6} \text{produits inactifs} \qquad (r_6)$$

Initiation autocatalytique ....



$$CH_3CO_3H \xrightarrow{k_0} CH_3CO_2— + —OH \qquad (i_0)$$
$$[CH_3CO_2— \rightarrow CH_3— + CO_2 \qquad (s)]$$
$$CH_3CO_2—\ (\text{ou } CH_3—) + CH_3CHO \rightarrow CH_3CO_2H\ (\text{ou } CH_4) + CH_3CO— \qquad (t')$$
$$—OH + CH_3CHO \rightarrow H_2O + CH_3CO— \qquad (t')$$

vers 300° K ([11]) et, tout récemment ([12]), son oxydation *thermique en solution catalysée* par un sel de cobalt (du moins pendant les premiers stades de la réaction).

Des expériences récentes de *photo*-oxydation, à basse température (vers 210° K), de CH_3CHO *liquide*, effectuées dans ce laboratoire ([13]) paraissent également compatibles avec les processus de propagation p_2 et p_3 et de rupture r_6, à des pressions d'oxygène voisines de la pression atmosphérique.

2. — Des mécanismes comportant des processus de *propagation* et de *rupture* de mêmes types que ceux du schéma n° I ont également été proposés pour interpréter l'oxydation (thermique ou photochimique), *en solution*, de nombreux hydrocarbures éthyléniques ([2, 4, 5]) et, tout récemment, du n-décanal ([14]).

Alors que dans les expériences en phase gazeuse la concentration de l'oxygène décroît constamment en fonction du temps, dans ces études en phase liquide la concentration de O_2 dissous est maintenue constante, ce qui simplifie l'analyse mathématique du mécanisme réactionnel ([1, 5]).

Ce travail, auquel nous a amené effet l'inducteur de traces d'oxygène sur la pyrolyse de CH_3CHO, a été fait au laboratoire de M. le Professeur M. Letort. Nous lui exprimons notre profonde et respectueuse gratitude pour le grand intérêt qu'il a porté à cette étude. Nous adressons également nos sincères remerciements à A. Combe, Ingénieur E.N.S.I.C., pour l'aide précieuse qu'il nous a fournie dans l'exécution de ce travail.

La présente note donnera lieu à une publication détaillée, où l'on explicitera les calculs et envisagera les complications éventuelles au mécanisme simple examiné ici.

Faculté des Sciences de Nancy,
École Nationale Supérieure des Industries Chimiques.

RÉFÉRENCES

(1) Cf. par ex. Lewis (B.) et Von Elbe (G.). — *Combustion, Flames and Explosions of Gases*, New-York (1951), pp. 94-186.
(2) Bolland (J. L.) et Gee (G.). — *Trans. Far. Soc.*, **42**, 236 (1946).
(3) Cf. par ex. Leffler (J. E.). — *Chem. Rev.*, **45**, 385 (1949) ; Hawkins (E. G. E.) — *Quarterly Rev.*, **4**, 251 (1950) ; Criegee (R.). — *Fortschr. Chem. Forsch.*, **1**, 508 (1950).
(4) Cf. Bolland (J. L.). — *Quarterly Rev.*, **3**, 1 (1949).
(5) Cf. Mark (H. F.) et Mesrobian (R. B.). — *Annual Rev. of Phys. Chem.*, **1**, 325 (1950).
(6) Bodenstein (M.). — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **59**, 480 (1940).
(7) Mac Dowell (C. A.) et Thomas (J.H.). — *J. Chem. Soc.*, **1949**, 2208 et 2217.
(8) Niclause (M.) et Letort (M.). — *Comptes Rendus*, **226**, 77 (1948) ; *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, **4**, 319 (1949).
(9) Cf. Steacie (E. W. R.). — *Atomic and Free Radical Reactions*, New-York (1946).
(10) Cf. Boyer (A.), Niclause (M.) et Letort (M.). — *Comptes Rendus*, **231**, 475 (1950).
(11) Von Elbe (G.) et Lewis (B.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 976 (1937).
(12) Bawn (C. E. H.) et Williamson (J. F.). — *Trans. Far. Soc.*, **47**, 721 (1951).
(13) Fillet (P.). — *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Nancy (en préparation).
(14) Cooper (H. R.) et Melville (H. W.). — *J. Chem. Soc.*, **1951**, 1984.

LE DIAGNOSTIC DES ANTIPODES CORRESPONDANTS

par J. TIMMERMANS

Manuscrit reçu le 11-1-52

RÉSUMÉ

Ce mémoire donne une vue d'ensemble des résultats obtenus au cours des vingt dernières années au laboratoire de chimie physique de l'Université de Bruxelles, pour découvrir lequel des deux antipodes d'une substance possède la même configuration stéréochimique que l'antipode, de référence, d'un autre composé. L'auteur a fait un usage systématique de la méthode de syncristallisation des mélanges, qui fournit des *racémiques actifs* lorsque ces configurations sont opposées, et des cristaux mixtes ou des eutectiques quand elles sont identiques.

Dès que Pasteur eut découvert la possibilité de dédoubler un grand nombre de substances organiques en deux antipodes dont le pouvoir rotatoire est de même grandeur, mais de sens opposé et dont les configurations sont des images spéculaires l'une de l'autre, le problème des rapports de configurations de différentes substances était posé ; j'appellerai donc dans la suite antipodes « correspondants » ceux des antipodes de deux substances qui possèdent la même configuration stéréochimique. La solution de ce problème a pris de plus en plus d'intérêt, avec les progrès de la science biochimique notamment : en effet, les êtres vivants ne contiennent le plus souvent que l'un des antipodes des substances capables de présenter l'activité optique et la découverte de configurations correspondantes de ces diverses substances contribuerait à faire connaître l'origine de ces antipodes dans l'organisme et à nous renseigner même sur la filiation des espèces.

I. — INTRODUCTION

Il serait tout naturel de réunir, dans un même groupe, les antipodes de différentes substances possédant un pouvoir rotatoire de même sens, si l'on ne s'était bientôt aperçu des difficultés provenant du changement de sens que subit souvent le pouvoir rotatoire d'une substance avec la température de l'expérience, le choix du solvant, la concentration de la solution, etc.

Ce critère physique étant en défaut, il paraissait naturel également de grouper les différentes substances optiquement actives qu'il est possible de préparer par voie chimique à partir d'une autre substance optiquement active servant de terme de comparaison commun pour toute cette catégorie d'antipodes. La nécessité d'être également prudent en cette matière s'est imposée dès que l'on eut remarqué la fréquence des changements de signe du pouvoir rotatoire dans de telles réactions ; l'acide lactique gauche, par exemple, fournit des esters généralement droits. Mais la base logique même de ce mode de classification fut définitivement ébranlée par la découverte en 1895 de l'inversion de WALDEN, où l'on observe le passage d'un composé optiquement actif à deux dérivés de pouvoir rotatoire opposé, suivant le choix du réactif employé dans la préparation : ainsi l'acide malique *droit*, traité par le trichlorure de phosphore, fournit l'acide chlorsuccinique *gauche*, d'où l'on revient à l'acide malique *gauche*, par action de l'oxyde d'argent : l'action successive de deux réactifs, PCl_5 et Ag_2O, eux-mêmes dépourvus de pouvoir rotatoire, permet de passer ainsi de l'acide malique *droit* à son antipode

Les considérations précédentes montrent combien le problème ainsi posé est d'une solution difficile, et il a fallu une quarantaine d'années d'efforts à une pléiade de chercheurs pour en fournir la solution indiscutable.

On n'a pas attendu aussi longtemps, il est vrai, pour développer des théories sur le mécanisme de l'inversion de WALDEN, mais ces tentatives prématurées étaient vouées à un échec ; l'histoire de ces échecs et des méthodes qui ont finalement permis la solution définitive du problème est particulièrement instructive.

Il y a lieu de faire les remarques suivantes concernant la classification des antipodes des différentes

substances en deux séries, quant à leur configuration.

a) Buchanan a attiré l'attention sur l'incompatibilité qui existe dans quelques cas entre ce classement et l'usage du critère de Holmberg, d'après lequel les modifications chimiques qui ne touchent pas directement à un carbone asymétrique, ne peuvent influer sur la configuration : ainsi, un acide, ses sels et ses esters doivent nécessairement avoir la même configuration. Or, suivant les expériences de Fischer et Brauns, on peut passer d'une façon continue du composé (+) au composé (—), sans toucher au carbone asymétrique dans la série de réactions suivante :

$$\underset{(-)}{\begin{array}{ccc} C_3H_7 & & CO_2H \\ & \diagdown\diagup & \\ & C & \\ & \diagup\diagdown & \\ H & & CONH_2 \end{array}} \longrightarrow \begin{array}{ccc} C_3H_7 & & CO_2Me \\ & \diagdown\diagup & \\ & C & \\ & \diagup\diagdown & \\ H & & CONH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{ccc} C_3H_7 & & CO_2Me \\ & \diagdown\diagup & \\ & C & \\ & \diagup\diagdown & \\ H & & CO_2H \end{array} \longrightarrow \underset{(+)}{\begin{array}{ccc} C_3H_7 & & CONH_2 \\ & \diagdown\diagup & \\ & C & \\ & \diagup\diagdown & \\ H & & CO_2H \end{array}}$$

Il est clair qu'ici la règle de Holmberg est en défaut, mais cela n'empêche point de classer chacun des deux antipodes de ces substances dans l'une ou l'autre série d'antipodes correspondants ; ce qui reste à déterminer, c'est le moment où se produit un changement de configuration dans la série des transformations précédentes.

b) Fredga a signalé une autre difficulté : si l'on part de l'acide lactique (—), on peut passer d'une manière continue aux composés suivants, qui ont tous la même configuration : acide malique (+), acide thiomalique (+), acide méthylsuccinique (+), acide dilactique (+) et acide diméthylglutarique (+) ; mais d'un autre côté, l'acide diméthylglutarique (+) et l'acide méthylglutarique (+) ont une configuration opposée à celle de l'acide méthylsuccinique (+). Cette discordance apparente résulte essentiellement du fait que dans les deux séries précédentes, on parle de configurations se rapportant à des atomes de carbone différents dans l'acide méthylglutarique, ce qui est la conséquence de l'introduction d'un second atome de carbone asymétrique dans la molécule.

Tout ceci montre de nouveau combien il faut être prudent dans la comparaison entre antipodes, quant à leur configuration respective.

Divers exposés fragmentaires ont paru à ce sujet en anglais et en allemand, notamment dans l'ouvrage consacré par Walden lui-même aux recherches sur l'inversion qui porte son nom, et plus récemment dans le grand traité de stéréochimie de Kuhn et Freudenberg ; cependant, la méthode dont j'ai fait usage pour résoudre le problème y est à peine signalée, et il ne me paraît donc pas superflu d'en faire un exposé d'ensemble pour les chimistes de langue française.

II. — LES TROIS MÉTHODES CLASSIQUES DU DIAGNOSTIC

Passons successivement en revue les résultats obtenus à ce point de vue par l'étude des réactions de substitution, par la comparaison des pouvoirs rotatoires et par l'emploi de réactions de dégradation ou de synthèse de molécules contenant plusieurs atomes de carbone asymétriques.

A. Les réactions de substitution.

La découverte de l'inversion de Walden montre que l'emploi de réactifs trop puissants risque de troubler l'équilibre de la molécule et d'entraîner un changement de la configuration ; mais ne serait-il pas possible d'éviter ce dernier inconvénient en ne faisant usage que de réactifs peu énergiques qui conduiraient à des réactions normales sans changement de configuration, par opposition aux réactions violentes qui seules risqueraient de provoquer une inversion de Walden. Une telle manière de voir a servi de point de départ à un grand nombre de recherches expérimentales de Frankland, Holmberg, Biilman, etc... ; mais les résultats atteints sont décevants à cause de contradictions se manifestant entre les conclusions de ces divers savants : ainsi Ag_2O conduirait à des substitutions *normales* d'après Biilman (1911) et Holmberg (1913), tandis qu'il produirait une inversion d'après Walden (1899), Gadamer (1913) et Frankland (1913) ; et PCl_5, normal pour Walden, Gadamer et Holmberg, conduirait à des anomalies d'après Biilman et Frankland. Cette théorie générale, trop ambitieuse, n'a donc pas fourni de résultats certains et il ne subsiste qu'une règle plus étroite, énoncée déjà par Bayer, en 1888 et développée par Holmberg : la configuration ne change pas si la réaction envisagée ne touche pas directement au carbone asymétrique : ainsi l'acide lactique gauche, ses sels et tous les esters dextrogyres qui en dérivent, ont la même configuration.

B. Étude du pouvoir rotatoire.

Nous venons de voir que des composés de même configuration peuvent posséder des pouvoirs rotatoires de sens opposé. Clough a essayé de sauver la situation en ne comparant que des substances présentant des variations parallèles du pouvoir rotatoire dans des conditions de milieux semblables : d'après cet auteur, l'ester méthylique *droit* de l'acide dichlorpropionique β, γ, aurait la même configuration que les esters éthylique, isobutylique et heptylique normal *gauches* du même acide, parce que par élévation de la température, le pouvoir rotatoire de tous ces composés tend vers la droite, c'est-à-dire qu'il augmente pour l'ester méthylique *droit* et diminue pour les autres qui sont lévogyres.

Les considérations de cette espèce ont souvent conduit Clough à des conclusions erronées lorsqu'il comparait des corps dont les structures chimiques étaient trop éloignées l'une de l'autre, mais elles peuvent rendre des services dans un domaine restreint

Ainsi, elles ont conduit Hudson à énoncer une règle de superposition optique suivant laquelle, lorsqu'une molécule contient plusieurs atomes de carbone asymétrique, chacun d'eux interviendrait dans le pouvoir rotatoire total, pour une part à peu près constante ; ainsi le lactate *gauche* d'amyle *racémique* a un pouvoir rotatoire de — 10°21 lié à la présence du carbone asymétrique appartenant au radical lactique ; d'autre part, le lactate *racémique* d'amyle *gauche* possède un pouvoir rotatoire de + 4°22 attribuable au carbone asymétrique du groupe amylique ; lorsque les deux carbones asymétriques sont réunis dans la même molécule de lactate *l* d'amyle *l*, les deux pouvoirs rotatoires précédents se superposent, s'additionnant algébriquement : — 10°21 + 4°22 = — 5°99 (calculé), alors que l'expérience donne — 6°29.

Ce principe a souvent été utilisé par Fischer dans ses études stéréochimiques sur le groupe des sucres.

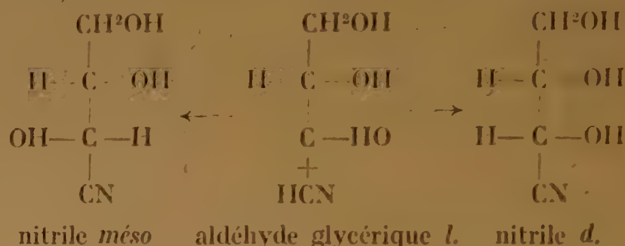
C. Changement du nombre d'atomes de carbone asymétriques.

Quand cette dernière méthode est employée avec discrétion, elle fournit des résultats indiscutables ; elle peut être mise en œuvre de différentes façons.

a) *Réduction du nombre d'atomes de carbone asymétriques sans changement du nombre total d'atomes de carbone de la chaîne.* La réduction ménagée de l'acide tartrique *gauche* à l'aide d'acide iodhydrique, fournit de l'acide malique *gauche* ; ces deux corps ont donc la même configuration (Freudenberg, 1922).

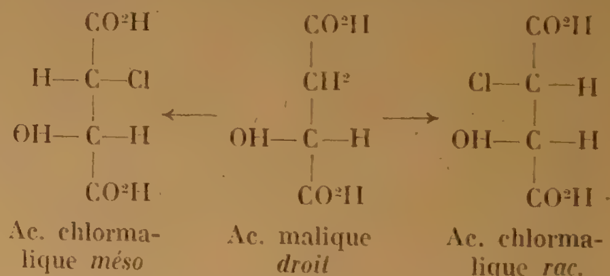
b) *Dégradation ménagée de la molécule avec réduction du nombre total d'atomes de carbone de la chaîne.* A partir de 1896, Fischer a employé cette méthode pour déterminer la configuration des diverses portions de la molécule des sucres.

c) *Introduction d'un nouveau carbone asymétrique par allongement de la chaîne* : l'aldéhyde glycérique *gauche* traitée par l'acide cyanhydrique fournit un mélange de deux cyanhydrines, l'une dérivant de l'acide tartrique droit et l'autre, de l'acide mésotartrique, inactif par compensation ; ces deux derniers corps contiennent donc un atome de carbone asymétrique de même configuration que celui de l'aldéhyde glycérique dont on est parti (Wohl, 1917) :



nitrile *méso* aldéhyde glycérique *l.* nitrile *d.*

d) *Apparition d'un nouveau carbone asymétrique, sans changement du nombre d'atomes de carbone de la chaîne* (Kuhn, 1928). Par chloruration de l'acide malique *d*, nous pourrions obtenir deux acides chlormaliques correspondant, l'un à l'acide tartrique *méso*, et l'autre à l'acide tartrique *racémique ;* dans le cas présent, l'acide obtenu expérimentalement est l'acide *méso*, caractérisé par comparaison de ses constantes avec celles des acides tartriques et dichlorsucciniques, *racémique* et *méso* :



Ac. chlormalique *méso* Ac. malique *droit* Ac. chlormalique *rac.*

Ces méthodes chimiques fournissent des résultats indiscutables, à condition que l'on ne doive pas faire appel en outre à des considérations accessoires moins solides.

III. — ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES DE SYNCRISTALLISATION

Dès 1853, Pasteur a signalé que le comportement d'un antipode d'une première substance est souvent

différent envers les deux antipodes *droit* et *gauche* d'une autre substance. En 1929, j'ai proposé de faire usage de ce critère de discrimination pour le classement des antipodes correspondants de diverses substances en me basant sur l'hypothèse suivante : si les antipodes des deux substances considérées tendent à se combiner pour former un complexe, leurs configurations sont antagonistes ; au contraire, si ces deux antipodes tendent à former des cristaux mixtes, ils ont la même configuration.

Plusieurs de mes collaborateurs du laboratoire de Chimie Physique de l'Université de Bruxelles et moi-même avons exécuté sur ce sujet, depuis lors, une série de recherches particulièrement laborieuses parce que cette méthode nécessite la préparation à l'état de pureté des deux antipodes de bon nombre de substances optiquement actives ; cet ensemble de travaux éclaircit un grand nombre d'observations fragmentaires signalées dans la littérature et conduit à des conclusions qui, dans tous les cas, confirment celles observées antérieurement par Kuhn et Freudenberg, à partir de considérations tout à fait différentes.

A. Méthodes expérimentales.

a) La détermination de la courbe de congélation de systèmes binaires d'antipodes se fait par l'analyse thermique, chaque fois que les composés étudiés fondent sans se décomposer d'une manière appréciable ou cristallisent sans difficultés (exemple : mélanges d'esters).

b) Quand l'analyse thermique ne peut être employée, nous avons établi les diagrammes de fusion complète à l'aide de la méthode de fusion instantanée : des quantités de l'ordre de quelques milligrammes des mélanges, préparés à l'avance, sont introduits dans des capillaires scellés que l'on plonge brusquement dans des bains de température connue et le processus de fusion est observé à la loupe ; lorsque la température du bain n'est pas suffisamment élevée, la fusion est lente, incomplète et souvent accompagnée d'une décomposition partielle, ce qui abaisse la température de fusion complète du mélange ; on répète ensuite l'expérience avec de nouveaux capillaires, mais dans un bain de température un peu plus élevée, jusqu'à ce que l'on atteigne la température où la fusion est complète en très peu de temps, vingt secondes par exemple ; de cette manière, le corps n'a guère le temps de se décomposer ; la température maximum observée est une constante facile à reproduire et qui correspond, pratiquement, à la vraie température de fusion complète du mélange, non décomposé (exemple : mélanges d'amides).

c) L'étude de systèmes ternaires en présence d'un solvant est nécessaire avec les composés hygroscopiques ou trop portés à la surfusion : on doit déterminer alors des isothermes de solubilité dont le tracé met en évidence la nature de tel ou tel corps de fond (exemple : sels alcalins de l'acide tartrique et de l'acide chlorsuccinique dans l'eau).

d) On peut également étudier les systèmes ternaires par analyse cryoscopique : dans cette méthode, on détermine la température du début de congélation de solutions aqueuses contenant des concentrations croissantes du mélange connu d'antipodes à étudier, jusqu'à ce que l'on atteigne l'eutectique glace plus un second corps de fond ; le tracé de la ligne eutectique, formée par la réunion des points eutectiques de ces systèmes ternaires, permet alors de caractériser la nature du corps de fond qui cristallise à côté de la glace (exemple : solutions aqueuses de sels d'ammonium).

Toutes ces méthodes expérimentales permettent de distinguer la nature du corps de fond qui peut être constitué, soit par l'un des antipodes, soit par un eutectique de deux antipodes, soit encore par des cristaux mixtes, soit enfin par une combinaison.

e) Enfin, quelques auteurs ont également fait usage de la méthode du coefficient de partage d'un composé actif entre l'eau et un second dissolvant non miscible et lui-même optiquement actif ; le coefficient de partage serait plus avantageux au solvant actif, si celui-ci a la même configuration que l'antipode en solution (Tolloczko, 1896 ; Schroer, 1932 ; exemple : l'acide phénylglycolique partagé entre l'eau et le carvone).

B. Terminologie.

Il est nécessaire de préciser la terminologie généralement adoptée :

a) On appelle *racémique* proprement dit le complexe équimoléculaire et optiquement inactif formé par deux antipodes de la même substance ; exemple : acide tartrique $d + l$ (Pasteur, 1853).

b) Kipping et Pope (1897) ont appelé *pseudo-racémique* des cristaux mixtes formés par deux antipodes de la même substance ; si la concentration est de 50 %, ce pseudo racémique est évidemment inactif sur la lumière polarisée (exemple : camphre $d + l$).

c) Meyerhoffer (1906) appelle *racémique partiel* la combinaison équimoléculaire de deux substances de même formule contenant plusieurs atomes de carbone asymétrique, quand la configuration est la même autour de l'un des atomes de carbone asymétrique et antagoniste autour de l'autre ; de cette manière, le complexe formé est un racémique par rapport au second carbone et un antipode par rapport au premier ; il possède donc un pouvoir rotatoire résiduaire parfaitement défini (exemple : lactate l d'amyle l + lactate d d'amyle l).

d) Enfin, Délepine (1921) a baptisé *racémiques actifs* et Fredga (1944) *quasi-racémiques*, les complexes presque toujours équimoléculaires, formés par l'antipode droit d'une première substance avec l'antipode gauche d'une seconde substance ; comme son nom l'indique, ce racémique possède également un pouvoir rotatoire résiduel (exemple : l'acide chlorsuccinique *d* + l'acide bromsuccinique *l*).

Nous allons étudier successivement l'allure des courbes de congélation des mélanges binaires et ternaires dans ces différents cas et puis l'application des résultats ainsi obtenus à l'interprétation des phénomènes correspondants de solubilité et d'activation que la littérature signale.

IV. — CONGÉLATION DES MÉLANGES D'ANTIPODES

Si l'on examine d'une manière tout à fait générale les comportements possibles d'un antipode de la substance A melangé successivement aux deux antipodes d'un autre composant B, on aboutit à la classification suivante comprenant, d'une part les systèmes où le tracé des courbes de congélation ne se différencie pas pour les systèmes A*d* + B*d* ou A*d* + B*l* et, en second lieu, ceux où il y a une différentiation ;

1) Les deux courbes de congélation sont superposables ; il n'y a donc pas de discrimination des deux antipodes B*d* et B*l* par rapport à A*d* ; les deux courbes identiques peuvent appartenir à trois types différents.

a) Les deux composants *cristallisent* des solutions, chacun de son côté, *à l'état de pureté;* les deux branches de la courbe de congélation se coupent à un eutectique (exemple : acide chlorsuccinique *d* ou *l* + acide tartrique *l* ou malique *l*).

b) Le composant A*d* donne le même *complexe* avec B*d* ou B*l* ; ceci démontre que la formation de ce complexe met en œuvre des affinités différant de celles qui opposent deux corps de configuration antagoniste ; c'est ce qu'on rencontre très souvent lorsque les corps mis en présence sont des bases et des acides (exemple : acide phénylaminoacétique *d* ou *l* + acide dichlorsuccinique *d*).

c) Les deux courbes superposables peuvent se rapporter à des cristaux mixtes, ce qui est fréquent dans le groupe du camphre (composés globulaires) ; exemple : le bornéol *d*, *l*, et *r* donne la même série de cristaux mixtes avec le camphre *d*, *l* et *r*.

2) La courbe de congélation du système A*d* + B*d* *n'est pas superposable* à celle du système A*d* + B*l* ; ici également, peuvent se présenter trois paires de courbes.

d) Les deux antipodes de configuration antagoniste donnent un *racémique actif*, tandis que les deux antipodes de même configuration donnent un *eutectique;* exemple : l'acide malique *d* donne un racémique avec l'acide tartrique *l* et un eutectique avec l'acide tartrique *d* ; le rapport de configuration ainsi défini se retrouve dans tous les dérivés étudiés, notamment les sels alcalins, les esters, les amides de ces acides, etc.

e) Les deux antipodes de configuration antagoniste donnent un *racémique actif*, mais les deux antipodes de même configuration donnent une série de *cristaux mixtes ;* ce cas est analogue au précédent, mais les deux corps mélangés sont de structure assez voisine pour être capables de former des cristaux mixtes, quand ils ont la même configuration ; exemple : l'acide chlorsuccinique *d* donne un racémique actif avec l'acide bromsuccinique *l* et des cristaux mixtes avec l'acide bromsuccinique *d*.

f) Les deux antipodes de même configuration donnent une série de *cristaux mixtes*, les deux antipodes de configuration antagoniste ne donnent pas une combinaison, mais un *eutectique;* ce cas dérive du précédent lorsque le complexe n'est pas observable, ou bien que, par suite de sa formation exothermique, il est déjà dissocié en ses composants à la température relativement élevée où se fait la détermination de la courbe de congélation ; ou encore en présence d'un solvant dans lequel sa solubilité est faible, si le complexe s'est dissocié par application de la loi des masses ; exemple : le tartrate de potassium *d* donne des cristaux mixtes avec les tartrates de sodium et d'ammonium *d* et un eutectique avec les antipodes *l* (Ostromisslenski, 1908).

En résumé, quelle que soit la nature du corps de fond, antipode, racémique actif ou cristal mixte, une réponse à la question posée ne peut être obtenue que par l'étude des deux courbes de congélation à comparer, et jamais d'une seule seulement ; ceci explique la durée de telles expériences. Remarquons de plus la grande fréquence des cas où aucune discrimination n'est possible par ce procédé ; ceci permet de comprendre que le dédoublement d'un racémique acide à l'aide d'une base active quelconque ne soit pas toujours possible. Signalons, à ce sujet, une remarque empirique de Fredga, utile dans la recherche des systèmes où une discrimination est possible : on ne doit guère s'attendre à la formation d'un racémique actif que si l'une de deux substances mélangées au moins possède elle-même un racémique dont la température de congélation est supérieure à celle de ses antipodes ; mais l'inverse n'est pas vrai.

V. — LISTE DES MÉLANGES DONT LA COURBE DE CONGÉLATION A FOURNI DES RENSEIGNEMENTS UTILISABLES

A) Les recherches systématiques de l'Ecole Bruxelloise, combinées à quelques observations de Delé-

PINE et à l'ensemble des travaux de FREDGA, ont fourni de nombreux exemples de systèmes où le comportement réciproque d'un antipode d'une substance organique est différent par rapport aux deux antipodes d'une autre substance ; on en trouvera ci-dessous un relevé aussi complet que possible.

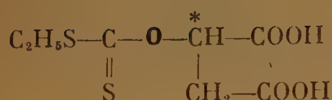
COMPOSANTS	TYPES (+) et (+)	TYPES (+) et (—)	AUTEURS	N°
1) *Substitution du Cl par Br.*				
Chlor- + Brom- butyrate de K	eutectique	rac.	VAN DER HAEGEN	1
Acide chlor- + brom- succinique	cr. mixtes	"	MOMMEN et CENTNERSZWER	2
Cl- + Br-camphre	cr. mixtes	eutectique	PADOA-MOMMEN	3
Cl- + Br-camphre-sulfonate de K	"	rac.	DELÉPINE	4
Amide-camphre sulfonique chlorée + bromée	"	"	"	5
2) *Substitution du S par Se ou Te et de O par S.*				
Acide thio- + seléno-acét-α-propionique	"	"	FREDGA	6
Acide thio- + seléno-α,β-dipropionique	"	"	"	7
Acide thio- + seléno-dilactylique	"	"	"	8
Acide dithio- + diseléno-dilactylique	eutectique	"	"	9
Acide tétrahydro-thiophène- + sélénophène-α,α'-dicarbonique	—	"	"	10
Acide cyclotétraméthylène-dithio- + diséléno-dicarbonique	—	"	"	11
Cystine + selénocystine	—	"	"	12
Acide éthylcarbothiolonemalique (I) + acide éthylxanthogènesuccinique II	rac.	eutectique	"	13
3) *Substitution de Cl, Br = OH = NH^2 =* alkyle.				
Acide tartrique + chlormalique-2	eutectique	cr. mixtes	MOKRY	14
Acide chlor- + héxyl-succinique	"	rac. (2 + 1)	MACHTELINCKX	15
Acide chlor- + méthyl-succinique	cr. mixtes	eutectique	FREDGA	16
Acide brom- + méthyl-succinique	"	"	"	17
Acide phénylglycolique + phénylaminoacétique	eutectique	rac.	MOTIUK	18
Acide méthylsuccinique (IV) + thiomalique (V)	cr. mixtes	"	FREDGA	19
Acide éthylcarbothiolonemalique (I) + acide éthyldithiocarbaminosuccinique (III)	"	"	"	20
4) *Substitution de O, S =* NH *=* CH^2 et *S = —CH=CH—.*				
Acide éthylcarbothiolone-lactique (VI) + acide éthyldithiocarbamino-propionique (VII)	rac.	eutectique	"	21
Acide diméthylglutarique-2, 4 (VIII) + thiodilactique (IX)	eutectique	rac.	"	22
Acide diméthylglutarique-2, 4 + dilactique	"	"	"	23
Acide α-thénylsuccinique (X) + benzylsuccinique (XI)	cr. mixtes	"	"	24
Acide dithiodilactique (XII) + dimercaptoadipique (XIII)	rac.	eutectique	"	25
5) ***Substitution de H par Cl, OH, CH^3 ou NH^2 (avec augmentation du nombre des carbones asymétriques).***				
Acide malique + tartrique	eutectique	rac.	HEUSE-DUMONT	26
Malate + tartrate d'ammonium	"	"	PASTEUR-DUMONT	27
Malate + tartrate de méthyle	"	"	VESSELOWSKI	28
Amide malique + tartrique	"	"	PASTEUR et VESSELOWSKI	29
Asparagine (XIV) + acide tartrique (XV)	"	—	"	30
Acide méthyl- + diméthyl-α,γ-glutarique	—	rac. (1 + 1 et 2 + 1)	FREDGA	31
Acide malique + chlormalique-2	eutectique	—	MOKRY	32
6) ***Remplacement de H par un alkyle (homologues) ou phényle (sans augmentation du nombre des carbones asymétriques).***				
Acide isopropyle- + α-méthyl-α-isopropyl-succinique	eutectique	rac.	FREDGA	33
Acide méthyl- + éthyl-succinique	"	"	"	34
Acide méthyl- + propyl-n-succinique	"	"	"	35
Acide méthyl- + isopropyl-succinique	"	"	"	36
Acide méthyl- + butyl-n-succinique	"	"	"	37
Acide éthyl- + propyl-n-succinique	"	"	"	38
Acide éthyl- + isopropyl-succinique	"	"	"	39
Acide propyl-n- + hexyl-n-succinique	cr. mixtes	"	VAN DER HAEGEN	40
Acide butyl- + isobutyl-succinique	—	"	FREDGA	41
Acide éthylcarbothiolone-lactique + -α-oxybutyrique	eutectique	"	"	42
Acide α-méthyl-α-éthylsuccinique + éthylsuccinique	"	"	PORATH	42bis

7) *Passage d'un mono- à un bi-acide (avec ou sans changement de la chaîne hydrocarbonée).*

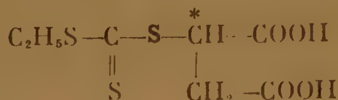
Lactamide + acide phénylglycolique	rac.	eutectique	Van Lancker	43
Alanine (XXIII) + acide phénylglycolique (XXIV)	eutectique	rac. (2 + 1)	Jaffe	44
α-chlorbutyrate (XVI) + monochlorsuccinate (XVII) acide de K	eutectique	rac.	Machtelinckx	45
Acide α-brom-propionique + -malique	rac.	eutectique	Jaffe	46
Acide α-brom-propionique + asparagine	eutectique	rac. (1 + 2)	"	47
Acide α-brom-propionique (XVIII) + chlormalique-l (XIX)	rac.	eutectique	"	48
Lactamide + acide tartrique	eutectique	rac. (1 + 2)	Van Lancker	49
Lactamide (XX) + acide dichlorsuccinique (XXI)	"	rac. (1 + 2)	"	50

R. Dans les formules suivantes, les atomes de carbone asymétrique sont signalés par un astérisque et les groupements ou atomes qui changent par passage d'un composé à un autre sont imprimés en caractères gras.

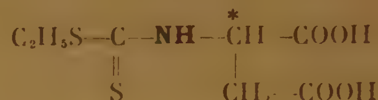
I



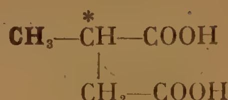
II



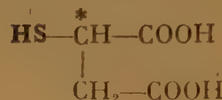
III



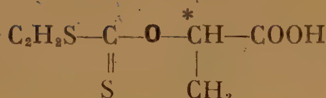
IV



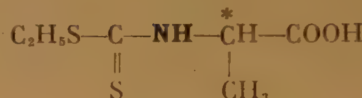
V



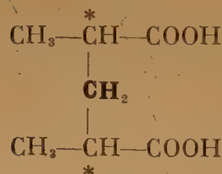
VI



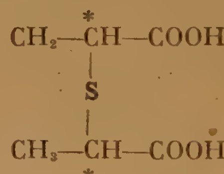
VII



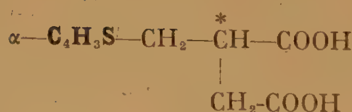
VIII



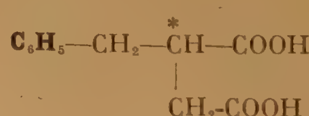
IX



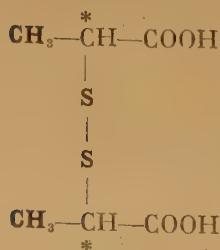
X



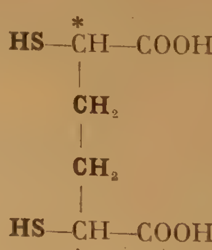
XI



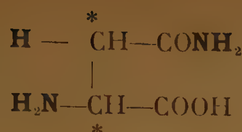
XII



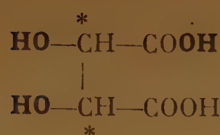
XIII



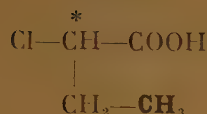
XIV



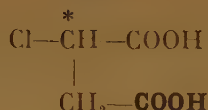
XV



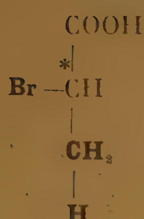
XVI



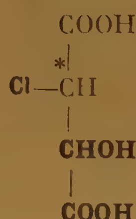
XVII



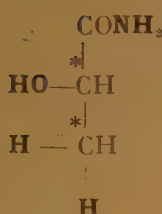
XVIII



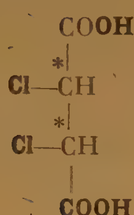
XIX



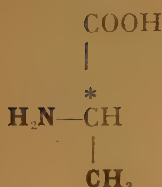
XX



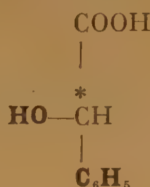
XXI



XXII



XXIII



N. B. — Il y a lieu de remarquer que JAFFE, dans sa publication originale, avait indiqué, au contraire, que l'alanine *d* donnait un eutectique avec l'acide phénylglycolique *d* et un racémique avec *l* ; mais c'était là une erreur de nomenclature provenant du BEILSTEIN et qui a été corrigée depuis dans ses suppléments : si l'on définit les deux antipodes de l'alanine par le sens de leur pouvoir rotatoire, on obtient le résultat indiqué ici, ce qui fait disparaître le seul cas anormal où nous étions en opposition avec la classification de FREUDENBERG.

VI. — TABLEAU DES ANTIPODES CORRESPONDANTS

A) A l'aide des résultats précédents, on peut classer dans une série δ les composés suivants qui ont tous la même configuration que l'aldéhyde glycérique *d*+ ; les noms de substances sont suivis d'un *F* ou *T*, suivant qu'ils résultent des observations de l'école suédoise ou de l'école belge.

1) Chaîne principale à 3 atomes de carbone :

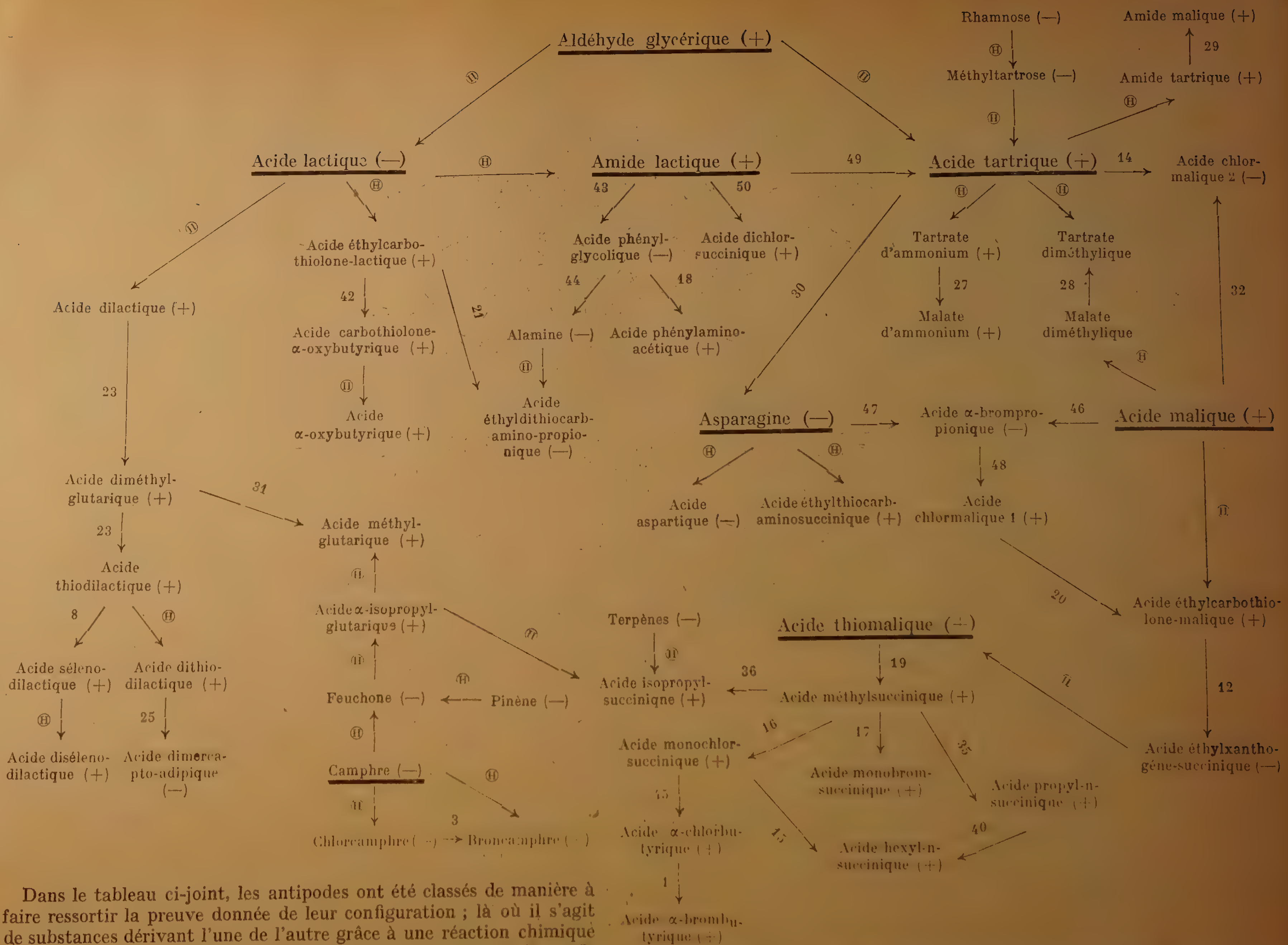
Aldéhyde glycérique	(+)	δ p. conv.
Acide lactique	(+)	F.T.
— thiolactique	(+)	F.
Lactamide	(+)	T.
Alanine	(—)	F.T.
Acide α-brompropionique	(—)	F.T.
— phénylglycolique	(—)	F.T.
— α-aminophénylacétique	(—)	T.
— dilactique	(+)	F.
— thiodilactique	(+)	F.
— dithiodilactique	(+)	F.
— dilactique sélénié	(+)	F.
— dilactique disélénié	(+)	F.
— éthylcarbothiolone-lactique	(+)	F.
— éthyldithiocarbamino-propionique	(—)	F.

2) Chaîne principale à 4 atomes de carbone :

Acide α-oxybutyrique	(+)	F.T.
— α-chlorbutyrique	(+)	T.
— α-brombutyrique	(+)	T.
— monochlorsuccinique	(+)	T.
— monobromsuccinique	(+)	T.
— méthylsuccinique	(+)	F.
— éthylsuccinique	(+)	F.
— n-propylsuccinique	(+)	F.T.
— isopropylsuccinique	(+)	F.
— n-butylsuccinique	(+)	F.
— isobutylsuccinique	(+)	F.
— n-hexylsuccinique	(+)	T.
— malique	(+)	T.
— thiomalique	(+)	T.
Amide malique	(+)	T.
Malate de méthyle	(+)	T.
Acide aspartique	(—)	T.
Asparagine	(—)	T.
Acide dichlorsuccinique	(+)	T.
— tartrique	(+)	T.
Amide tartrique	(+)	T.
Tartrate de méthyle	(+)	T.
Acide chlormalique I	(+)	T.
— chlormalique II	(—)	T.
— éthylcarbothiolone-α-oxybutyrique	(+)	F.
— éthylcarbothiolone-malique	(+)	F.
— éthyldithiocarbaminosuccinique	(+)	F.
— éthylxanthogènesuccinique	(—)	F.
— méthyl-α-isopropyl-α-succinique	(+)	F.
— méthyl-α-éthyl-α-succinique	(+)	F.

3) Chaîne principale à 5 atomes de carbone :

Acide méthylglutarique	(+)	F.
— isopropylglutarique	(+)	F.
— diméthylglutarique	(+)	F.
— dimercaptoadipique	(—)	F.



Dans le tableau ci-joint, les antipodes ont été classés de manière à faire ressortir la preuve donnée de leur configuration ; là où il s'agit de substances dérivant l'une de l'autre grâce à une réaction chimique ne touchant pas au carbone asymétrique, et pour lesquelles la configuration résulte de l'application du critère de HOLMBERG, les flèches sont surmontées d'un Ⓗ; là où la configuration résulte des expériences relatées dans le présent mémoire, les flèches sont surmontées d'un numéro d'ordre, renvoyant aux courbes énumérées au paragraphe 5.

N. B. — Fredga a fait à certaines de nos expériences les objections suivantes : il est dangereux de tirer des conclusions de l'étude de systèmes d'antipodes dont les deux composants sont trop éloignés au point de vue de leur structure ; ou bien dont l'un contient un radical acide et l'autre un radical aminé ; ou encore de systèmes où le racémique est de composition anormale, comme par exemple celui des acides monochlor- + hexylsuccinique, où ce racémique contient deux molécules du premier acide pour une du second. J'ai cependant cru pouvoir tirer des conclusions légitimes de l'étude de tels systèmes puisque le seul facteur qui différencie un système d + d de son analogue d + l est précisément la configuration.

VII. — APPLICATION A L'ÉTUDE DES SOLUBILITÉS ET DE L'ACTIVATION.

A. Solubilités.

De même que les courbes de congélation des systèmes A*d* + B*d* et A*d* + B*l* sont souvent superposables, on a quelquefois observé, contrairement à l'espoir des expérimentateurs, que la solubilité des deux antipodes était la même dans un solvant actif. En voici quelques exemples :

Les acides tartriques *d* et *l* ont la même solubilité dans l'alcool amylique actif (Toloczko, 1896). De même, la solubilité des deux antipodes de l'acide phénylglycolique est influencée, au même degré, par la présence de la lévulose en solution aqueuse ; et il en est encore de même pour la solubilité des deux tartrates acides de Na et de NH_4 dans les solutions aqueuses de dextrose. Les deux campheroximes *d* et *l* ont la même solubilité dans le limonène (Goldschmidt et Cooper, 1898) et il en est également ainsi pour les deux camphres dans le pinène (Jones, 1907). Enfin, les deux acides chlorsucciniques ont la *même solubilité* dans une même solution tartrique.

Les seuls cas où une différence de solubilité a été constatée sont les suivants :

L'acide malique *d* a des solubilités différentes dans les solutions aqueuses des deux acides tartriques (Mac Kenzie, 1931).

D'après Kipping et Pope (1898), la solubilité des deux tartrates neutres sodico-ammoniques ne serait pas la même dans une solution aqueuse de dextrose.

Enfin, d'après Schroer (1932), le coefficient de partage entre l'eau et le carvone serait différent pour les deux acides phénylglycoliques.

En conclusion, on remarquera que là où les expériences de comparaison ont été exécutées, les conclusions de l'étude des solubilités confirment celles tirées des courbes de congélation ; en effet, l'acide tartrique *d* n'est pas sensible à la différence de configuration des deux acides chlorsucciniques, mais bien à celle des deux acides maliques comme nous l'avons constaté dans nos propres recherches.

Une autre curieuse application du même principe est celui du p-phénylène-bis-imino-camphre *racémique* qu'on a réussi à dédoubler, par adsorption sélective, à l'aide de cristaux de lactose *l* ou *d* (Henderson et Rule, 1939).

B. Phénomènes d'activation.

Parmi les méthodes que l'on a essayées pour produire un dédoublement, au moins incomplet, des racémiques, celle qui fait appel à l'emploi de germes d'antipodes d'autres substances, pour activer les solutions de racémiques, trouve aussi son interprétation dans les faits exposés ci-dessus ; en effet, la présence d'un germe actif peut agir sur un racémique, soit par précipitation d'un racémique actif, formé par combinaison de ce germe avec celui des deux antipodes du racémique qui a une configuration antagoniste de celle du germe, soit au contraire par précipitation du cristal mixte de l'antipode de même configuration que le germe et avec lequel il est isomorphe. Dans les deux cas de précipitation préférentielle signalés ci-dessus, la solution résiduelle ne reste évidemment pas inactive non plus.

Examinons donc comment s'expliquent les nombreuses observations de ce genre citées dans la littérature et pour lesquelles l'acide tartrique et ses dérivés constituent un matériel expérimental de choix.

Rappelons tout d'abord l'expérience de Gernez suivant lequel une faible quantité d'acide tartrique *d* ne peut servir de germe de cristallisation pour l'acide tartrique *l* : en effet, ces faibles quantités d'acide *d* pourraient tout au plus précipiter, sous forme de racémique, une quantité équivalente d'acide *l* ; ensuite, la cristallisation s'arrêtera puisque l'acide tartrique racémique n'est pas isomorphe avec ses antipodes.

Ostromisslenski, en 1908, a signalé que par addition d'asparagine *l* à une solution de racémate double de sodium et d'ammonium, c'est le tartrate *d* qui cristallise seul ; en effet, d'après les observations de Mlle Heuse, l'asparagine *l* donne un racémique actif avec l'acide tartrique *d* et un eutectique avec l'acide tartrique *l* ; il doit en être de même pour les tartrates correspondants ; l'asparagine ne peut donc

précipiter que le tartrate de configuration et de pouvoir rotatoire opposés au sien.

En 1923, MAC KENZIE a observé que les solutions d'acide tartrique racémique étaient activées par addition d'un antipode de l'acide malique ; toutes nos observations confirment, en effet, que l'acide malique *l*, par exemple, donne un eutectique avec l'acide tartrique *l* et un racémique actif avec l'acide tartrique *d* ; l'addition de l'acide malique *l activera* donc les solutions d'acide tartrique racémique par précipitation exclusive du complexe formé avec l'acide tartrique *d*. On observe une activation analogue des solutions d'acide tartrique *racémique* par les cristaux d'antipodes d'acides α-méthylmaliques (ABBOT, KIDNEY et MAC KENZIE, 1932).

OSTROMISSLENSKI (1908-1910) a fait une série d'observations similaires avec les sels alcalins des acides tartriques : d'après lui, les solutions de racémate double de sodium et d'ammonium peuvent être activées à la fois par des cristaux de tartrate de sodium, de potassium ou d'ammonium actifs, ou par des cristaux de malate d'ammonium *l*, mais le résultat serait bien différent : l'addition, au racémate, d'un tartrate alcalin a pour effet de précipiter des cristaux dont le pouvoir rotatoire est le même que celui du germe, *parce que* ce germe est isomorphe avec le tartrate double de sodium et d'ammonium de même configuration ; tandis que le malate actif, qui n'est pas l'isomorphe du tartrate, ne peut précipiter que le tartrate de configuration antagoniste, avec lequel il forme un racémique actif.

On voit donc que les moindres détails de ces expériences sont faciles à interpréter comme conséquence de nos recherches.

VIII. — CONCLUSIONS

L'ensemble des résultats que nous venons d'exposer peut servir à l'interprétation d'un grand nombre de phénomènes chimiques et biologiques encore mal connus jusqu'ici ; nous n'en citerons que deux.

Pour établir une théorie rationnelle de l'inversion de WALDEN, il était indispensable d'être renseigné au préalable sur la configuration réelle des antipodes de diverses substances dérivant l'une de l'autre. GUYE et JORDAN ont montré, par exemple, que l'acide oxybutyrique *d* traité par PCl^5 fournit l'acide α-chlorbutyrique *d*, tandis qu'avec PBr^5, on obtient l'acide α-chlorbutyrique *l* : il se pourrait que l'acide chloré *d* (+) ait la même configuration que l'acide bromé *l* (—), malgré le sens opposé de leur pouvoir rotatoire, mais si les deux acides dont le pouvoir rotatoire est du même sens ont la même configuration, il s'est donc produit une inversion de WALDEN dans l'une ou l'autre des synthèses exécutées à partir de l'acide α-oxybutyrique : laquelle est la réaction normale et laquelle est la synthèse présentant l'inversion de WALDEN ? Nos expériences ont montré que les deux acides halogénés dont le pouvoir rotatoire est du même sens, ont la même configuration, et en outre que ce sont les acides de pouvoir rotatoire (+) qui appartiennent à la série (+) ; une inversion de WALDEN a donc lieu sous l'action de PBr^5 et pas avec PCl^5.

Les biochimistes ont montré que pour la majeure partie des composés organiques capables de dédoublement, l'on ne trouve à l'état naturel que l'un des antipodes. Ainsi, pour l'acide lactique et l'alanine, la seule forme physiologique est la forme (+), de même que pour l'acide tartrique, tandis que l'acide malique et l'asparagine naturelle sont toujours du type (—). Cette constatation, mise en regard de nos conclusions sur la configuration réelle de ces divers antipodes, montre que l'acide lactique et l'alanine physiologique pourraient provenir d'une transformation directe d'un acide malique d'un pouvoir rotatoire de sens opposé, mais pas d'un acide tartrique, qui à l'état naturel présente la configuration inverse ; au contraire, l'asparagine (—) pourrait parfaitement résulter d'une transformation de l'acide tartrique (+), sans aucune modification de la configuration.

Aucune théorie, ni de l'inversion de WALDEN, ni des synthèses biologiques, n'est plus acceptable, si elle ne tient pas compte des considérations précédentes.

Il y a lieu de noter enfin, avec une réelle satisfaction, que les résultats de la longue enquête expérimentale que nous venons de résumer, sont en parfait accord avec les conclusions dictées à KUHN et FREUDENBERG, par des considérations d'un ordre tout à fait différent, et que ces deux méthodes indépendantes élaborées au cours de ce dernier quart de siècle, conduisent aux mêmes résultats, en ce qui concerne la configuration des antipodes étudiés.

Université de Bruxelles
1951

———

BIBLIOGRAPHIE

E. B. ABBOT, E. A. KIDNEY et A. MAC KENZIE. — *Ber.*, 71, 1210, 1938.
C. BUCHANAN. — *Nature*, 167, 689, 1951.
R. S. CAHN et C. K. INGOLD. — *J. Chem. Soc.*, 612, 1951.
M. CENTNERSZWER. — *Z. Phys. Chem.*, 29, 715, 1899.
M. DELÉPINE. — *Bull. Soc. Chim.*, Paris IV, 29, 656, 1921.
E. FISCHER. — *Ber.*, 29, 1377, 1896 et 40, 944, 1907.

ARNE FREDGA. — *Ark. f. Kemi, Miner. Geol.*, 11 B, nº 43, 1934 ; 12 B, nº 22, 1936 ; 14 B, nºs 12 et 15, 1940 et nº 27, 1941 ; 15 B, nº 23, 1942 ; 16 A, nº 21, 1943 ; 17 A, nº 17, 1943 ; 18 B, nºs 4 et 16, 1944 ; 24 A, nº 32, 1947 ; 26 A, nº 26, 1948 ; *J. f. Prakt Chem.*, 150, 124, 1938 ; *Svensk Kemisk Tidskr.*, 53, 221, 1941 et 54, 26, 1942 ; *The Svedberg*, 1884. vol. jubilaire, p. 261, 1944.

A. FREDGA et J. K. MIETTINEN. — *Acta Chem. Scandin.*, 1, 371, 1947.

A. FREDGA et U. SAHLBERG. — *Ark. f. Kemi, Miner., Goel.* 18 A, nº 16, 1944.

Gernez. — *C. R.*, 63, 843, 1866.

H. GOLDSCHMIDT et H. COOPER. — *Z. Phys. Chem.*, 26, 711, 1898.

P. GUYE et CL. JORDAN. — *Bull. Soc. Chim.*, Paris, III, 15, 493, 1896.

G. M. HENDERSON et H. G. RULE. — *J. Chem. Soc.*, 1568, 1939.

B. HOLMBERG. — *Ber.*, 58, 1822, 1925.

F. M. JAEGER. — *Bull. Soc. Chim.*, Paris, V, 4, 1201, 1937.

H. O. JONES. — *Cambridge Philos. Soc.*, 27, 1907.

F. S. KIPPING et W. S. POPE. — *J. Chem. Soc.*, 71, 793, 1897.

W. KUHN et K. FREUDENBERG. — *Drehung der Polarisationsebene des Lichtes*, 1 vol. in 8º, 1932 (*Hand-und Jahrbuch der chemischen Physik* de A. EUCKEN et K.-L. WOLF, vol. 8, 3e partie).

W. KUHN et U. WAGNER-JAUREGG. — *Compt. Rend., 4e Conseil Institut Intern. Chim. Solvay*, 379, 1931.

A. MAC KENZIE, H. J. PLENDERLEITH et N. WALKER. — *J. Chem. Soc.*, 123, 2875, 1923.

W. MEYERHOFFER. — *Gleichgewichte der Stereomeren*, 1 vol., Leipzig, 1906.

I. OSTROMISSLENSKY. — *Ber.*, 41, 3035, 1908 et *J. Soc. Chim. Russe*, 42, 102 et 606, 1910.

M. PADOA. — *Gaz. Chim. Ital.*, 45, 61, 1915.

L. PASTEUR. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, III, 38, 460, 1853.

J. PORATH. — *Ark. f. Kemi*, 1, nº 45, 385, 1949 ; 3, nº 21, 163 1951.

E. SCHROER. — *Ber.*, 65, 966, 1932.

E. SKOPAS et R. F. NEWTON. — *J. A. C. S.*, 65, 777, 1943.

J. TIMMERMANS. — *Rec. Trav. Chim.*, P. B., 48, 890, 1929 ; 51, 585, 1932 et 57, 525, 1938 ; *Bull. Soc. Chim. Belge*, 39, 239, 1930 ; *Compt. rend. 4º Conseil Intern. Chim. Solvay*, 191, 1931 ; *Les Solutions Concentrées*, Paris, 1936, v. pp. 78-80.

J. TIMMERMANS et M. DUMONT. — *Bull. Soc. Chim. Belge*, 40, 689, 1931.

J. TIMMERMANS et M. J. HEUSE. — *Bull. Soc. Chim. Belge*, 40, 105, 1931.

J. TIMMERMANS et J. JAFFE. — *Bull. Soc. Chim. Belge*, 46, 471, 1937.

J. TIMMERMANS, F. MACHTELINCKX et J. MOKRY. — *Bull. Soc. Chim. Belge*, 60, 424, 1951.

J. TIMMERMANS et K. MOTIUK. — *Bull. Soc. Chim. Belge*, 41, 399, 1932.

J. TIMMERMANS et J. VAN DER HAEGEN. — *Bull. Soc. Chim. Belge*, 42, 448, 1933.

J. TIMMERMANS, TH. VAN LANCKER et J. JAFFE. — *Bull. Soc. Chim. Belge*, 48, 33, 1939.

J. TIMMERMANS et Mme VESSELOWSKY. — *Bull. Soc. Chim. Belge*, 41, 53, 1932.

ST. TOLLOCZKO. — *Z. Phys. Chem.*, 20, 412, 1896.

E. E. TURNER et K. LONSDALE. — *J. Chem. Phys.*, 18, 156, 1950.

P. WALDEN. — *Optische Umkehrerscheinungen* (série : « Die Wissenschaft », vol. 64), Friedr. Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1919.

Le Gérant : M. CHATELET.

Imprimerie Jacques et Demontrond, Besançon, France. — 557 - 3-1952.
Dépôt légal : 1er trimestre 1952. — Nº 5291.

SUR LE MODÈLE MÉTALLIQUE DE LA THIONINE ET DU BLEU DE MÉTHYLÈNE
ESSAI D'UNE THÉORIE QUANTIQUE D'INDICATEURS COLORÉS

par S. NIKITINE
Institut de Physique de Strasbourg

Manuscrit reçu le 5-6-51

SOMMAIRE

Les spectres de la thionine et du bleu de méthylène changent quand on fait varier le pH de la solution. On montre que le modèle métallique (M.M.) permet de rendre compte des propriétés spectrales de ces colorants. Pour chaque colorant, la théorie ne fait état que d'un paramètre : si on connaît la longueur d'onde d'une bande d'absorption de l'une des formes du colorant, on peut prédire les longueurs d'onde de toutes les autres bandes de toutes les formes du même colorant auxquelles le M.M. est encore applicable.

On est tenté de généraliser cette théorie pour les indicateurs auxquels on peut appliquer le M.M.

Les différentes formes d'un indicateur se distinguent par le nombre de protons fixés. On peut admettre que dans beaucoup de cas les niveaux d'énergie calculés, au moyen du M.M., sont en première approximation les mêmes pour toutes les formes de l'indicateur. Les niveaux supérieurs sont plus ou moins occupés par des électrons suivant que l'indicateur a fixé moins ou plus de protons. Quand un indicateur perd un proton, il passe d'une forme « plus acide » à une forme « moins acide » (plus alcaline) et les deux électrons qui servaient à fixer le proton dans la forme « plus acide » viennent occuper un niveau du M.M. qui, dans la forme « plus acide », n'était pas occupé. De ce fait, certaines transitions optiques de la forme « plus acide » deviennent impossibles alors que de nouvelles transitions sont rendues possibles. Certaines bandes de la forme « moins acide » sont décalées vers les courtes longueurs d'onde par rapport aux bandes correspondantes de la forme « plus acide ».

La théorie prévoit également une classe d'indicateurs qui, lors du changement du pH, deviennent incolores par interruption de la résonance métallique. Enfin, on peut prévoir également des classes de colorants qui ne changent pas de spectre lors d'une fixation ou d'une perte de proton.

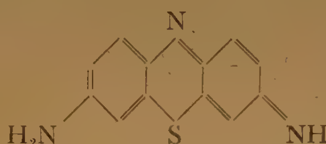
Cette théorie ne rend pas compte des propriétés des indicateurs dont les bandes d'absorption de la forme « moins acide » sont décalées vers les grandes longueurs d'onde par rapport aux bandes correspondantes de la forme « plus acide » du colorant.

Seule la position des bandes a été étudiée. L'intensité absolue sera étudiée dans une prochaine publication.

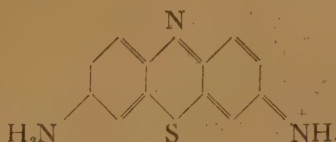
§ 1. — INTRODUCTION

Le Modèle Métallique (M.M.) a permis de calculer d'une façon satisfaisante la position et l'intensité des bandes d'absorption ([1], [2], [3], [4], [5], [6], [7]) de certains colorants organiques. Je me propose de montrer que le M.M. permet de prévoir d'une façon satisfaisante les propriétés spectrales de la thionine et du bleu de méthylène. On sait que le spectre d'absorption de ces colorants dépend du pH de la solution ; les différents spectres que l'on obtient ont été étudiés dans le visible et dans l'U.V. ([8], [9]).

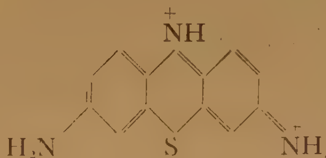
La thionine se présente sous différentes formes suivant le milieu dans lequel elle est dissoute ([8]). Nous avons réuni ces formes dans la liste suivante ([8]). Nous désignerons par DH^+ l'ion positif du colorant une fois ionisé.



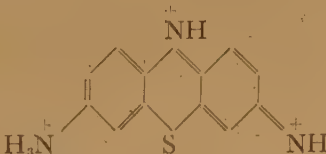
forme D Solutions fortement alcalines (5 % NaOH).



forme DH^+ Solutions de pH = 2 à 10.



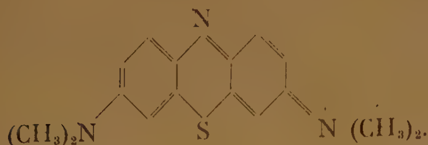
forme DH_2^{++} Solutions fortement acides (5 fois normales de HCl ou SO_4H_2).



forme DH_3^{+++} SO_4H_2 concentré.

Pour le bleu de méthylène, la forme basique D n'existe pas. Dans sa forme la « plus alcaline », ce colorant se présente sous forme d'ion positif, que nous désignerons par D^+. Cette forme correspond à

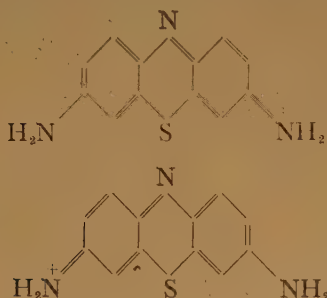
la forme DH^+ de la thionine. Les trois formes D^+, DH^{++} et DH_2^{+++} du bleu de méthylène ont été étudiées ([9]). Nous indiquons la formule de l'ion D^+. Notons que LEWIS et BIGELEISEN font une distinction quant aux positions possibles du proton dans la forme DH^{++}.



I. ÉTUDE DE LA THIONINE

§ 2. — *Modèle Métallique de l'ion DH^+*

L'ion DH^+ de la thionine présente deux formes isomériques équivalentes. Nous avons vu que cette



mésomérie permet l'application du M.M. ([2, 3, 5]). Nous l'appellerons « mésomérie métallique » (*).

Le gaz électronique du M.M. de l'ion DH^+ se compose en premier lieu des dix électrons qui forment les cinq doubles liaisons. A ces électrons s'ajoutent deux électrons de l'azote en position amine. Enfin, nous allons admettre que les électrons du doublet de l'azote central font partie, eux aussi, du gaz électronique qui se compose ainsi de quatorze électrons en tout. La suggestion d'attribuer aux électrons du doublet de l'azote central les propriétés d'électrons métalliques peut soulever des objections. Nous allons l'admettre néanmoins. D'une part, cette suggestion est d'une importance capitale pour la théorie que nous nous proposons de développer dans ce mémoire. Le succès de celle-ci peut être considéré comme un argument *a posteriori* en faveur de la suggestion qui est à sa base. D'autre part, nous allons montrer que deux électrons métalliques ont des fonctions d'onde qui présentent un maximum prononcé au voisinage de l'azote central. Ces deux électrons, dont la probabilité de présence au voisinage de l'azote en question est grande, ne lui sont pas entièrement étrangers, et peuvent, en quelque sorte, se substituer en partie au doublet qu'il a perdu, tout en faisant partie du gaz électronique.

Les électrons métalliques (μ) sont libres de se mouvoir dans le potentiel indiqué schématiquement en trait interrompu sur la figure 1 *a*. En effet, si par

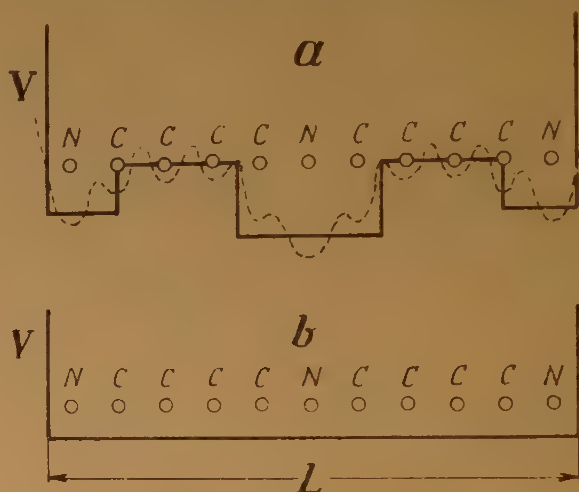


Fig. 1. — Les formes de potentiel concernant la discussion du M.M.

la pensée on fait abstraction des électrons μ, on voit que les carbones de la chaîne sont une fois ionisés, les azotes extrêmes deux fois ionisés et l'azote central trois fois ionisé. On peut schématiser ce potentiel en le remplaçant par celui qui est représenté en trait plein sur la figure 1 *a*. La fonction d'onde des électrons se trouvant à l'état d'énergie le plus bas dans ce potentiel de la figure 1 *a* présente un maximum accentué au centre (auquel nous avons fait allusion plus haut) et des maxima moins prononcés aux extrémités de la chaîne. Comme les trous de potentiel aux extrémités de la chaîne sont rapprochés du trou de potentiel central (plus profond), il nous paraît légitime de prendre, au lieu de cette fonction d'onde assez compliquée une fonction

(*) Il ne semble pas nécessaire de faire intervenir une mésomérie métallique englobant le soufre. Cette mésomérie serait alors analogue à celle des composés hétérocycliques et son spectre présenterait des analogies avec celui de ces composés. Ceci ne semble pas être le cas. Par ailleurs, le M.M., sous sa forme actuelle, ne s'applique pas d'une façon simple aux composés hétérocycliques et ne permet pas de prévoir l'influence du soufre sur le spectre de la thionine ou du bleu de méthylène. Nous ne tiendrons pas compte de cette mésomérie pour le moment.

D'autre part, il y a lieu de noter que la forme de la chaîne métallique indiquée ci-dessus n'est pas la seule que l'on puisse imaginer. Mais toutes les chaînes métalliques que l'on pourrait faire intervenir ont la même longueur et fournissent les mêmes résultats dans le calcul des longueurs d'onde des bandes d'absorption.

d'onde simplifiée qui correspond à un potentiel constant moyen (que l'on pose égal à zéro) le long de toute la chaîne et infini aux extrémités comme l'indique la figure 1 *b*. Il n'y a donc pas lieu dans cette approximation de faire état, dans le cas étudié, des considérations sur les électrons μ localisés que nous avons fait précédemment ([4]). Nous allons donc supposer que le M.M. de la thionine comporte quatorze électrons et que ces électrons se trouvent dans le potentiel de la figure 1 *b*.

§ 3. — *Les états électroniques de l'ion DH*

Les états énergétiques des électrons μ de l'ion DH^+ sont donnés par la formule :

$$(1) \qquad E_K = \frac{k^2 h^2}{8 m L^2} \qquad k = 1, 2, 3, 4.$$

où h est la constante de PLANCK, m la masse de l'électron et L la longueur de la chaîne (*) indiquée sur la figure 1 *b*. Nous avons discuté cette formule précédemment ([3], [5]). Les quatorze électrons μ occupent les sept niveaux les plus bas.

Les niveaux d'énergie occupés et vides sont représentés sur la figure 2 DH^+. Les flèches indiquent

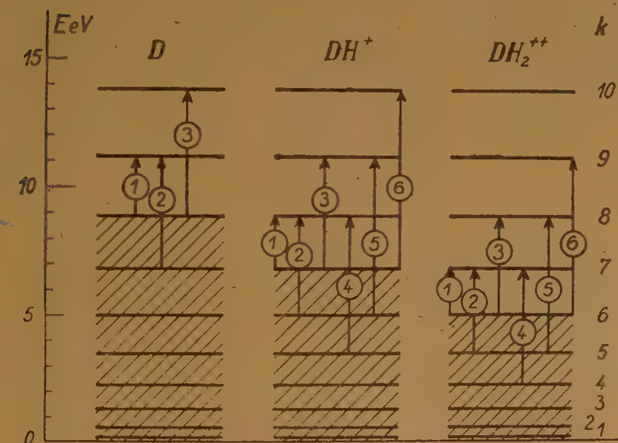


Fig. 2. — Diagrammes de niveaux quantiques et de transitions relatifs à différentes formes de la thionine.

les transitions optiques observables prévues par la théorie. Pour calculer la valeur des énergies, il est nécessaire de fixer la valeur du paramètre L à partir d'une donnée expérimentale. Comme L n'est pas mesurable, on peut utiliser au lieu de L la longueur d'onde λ_1 du maximum de la première bande d'absorption dans le visible. On trouve alors :

$$(2) \qquad E_K = \frac{k^2 \, hc}{\lambda_1 (2n + 1)}$$

où c est la vitesse de la lumière et n le nombre quantique du niveau occupé le plus élevé. Nous avons procédé de cette façon.

§ 4. — *Le spectre d'absorption de l'ion DH⁺*

Quand on se sert de λ_1 pour fixer la valeur du paramètre que contient la théorie, on peut calculer les longueurs d'onde des autres bandes d'absorption secondaires au moyen de la formule :

$$(3) \qquad \lambda_j = \frac{\lambda_1 (2n + 1)}{(q + k)(q - k)}$$

où k est le nombre quantique du niveau inférieur de la transition et q celui du niveau supérieur. Les valeurs calculées et observées ([8]) sont reproduites dans le tableau I.

TABLEAU I

donnant les longueurs d'onde calculées d'après le M.M. et observées ([8]) des bandes d'absorption de l'ion DH^+ de la thionine.

Transition	Δk	λmμ calc.	λmμ obs.	Remarques
1	1	600	600	sert pour fixer la valeur du paramètre de la théorie
2	2	320	310 ?	} ces deux bandes se confondent.
3	2	281	280	
4	3	230	240	

La bande 2 se confond avec la branche ascendante de la bande plus étroite 3. La forme de la courbe d'absorption rend son existence plausible (*). Nous avons reproduit sur la figure 3 DH^+ la courbe d'absorption de la thionine d'après les données publiées antérieurement ([8]). Les flèches indiquent les positions des bandes prévues par la théorie. On voit que l'accord avec l'expérience est raisonnable.

(*) Nous appellerons « chaîne métallique » une chaîne de doubles liaisons conjuguées présentant des structures de mésomérie métallique.

(*) Ces deux bandes sont nettement séparées dans le spectre de l'ion D^+ du bleu de méthylène, qui est analogue à l'ion DH^+ de la thionine.

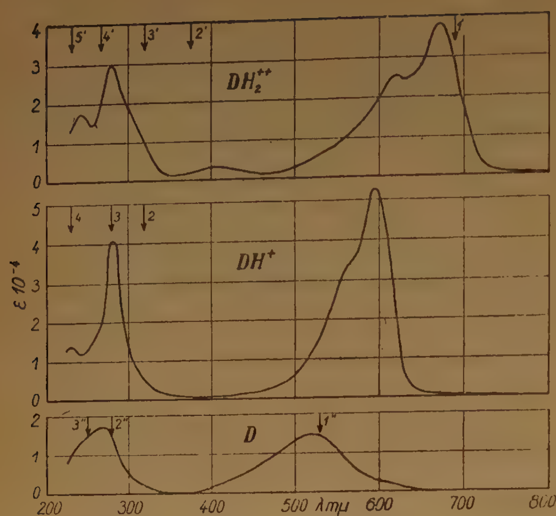


Fig. 3. — Courbes d'extinction de trois formes de la thionine.

§ 5. — *Modèle métallique de l'ion DH_2^{++}*

L'ion DH_2^{++} est formé en solution fortement acide. Sa formation comporte la fixation d'un proton H^+, qui immobilise deux électrons. Dans le M.M. de l'ion DH^+, les azotes n'ont plus d'électrons disponibles pour cette liaison. *Ces deux électrons doivent donc être empruntés au gaz électronique, qui ne contient alors plus que douze électrons.*

Par ailleurs, il est probable que le proton est fixé à l'azote central. Les deux électrons qui forment cette liaison se trouvent au voisinage de l'azote central, mais sont partagés avec le proton. Ils ne neutralisent donc qu'incomplètement le trou de potentiel central et il paraît plausible d'admettre que les électrons μ de DH_2^{++} se trouvent pratiquement dans le même potentiel que ceux de l'ion DH^+. Ceci permet à son tour d'admettre qu'en première approximation, le M.M. de DH_2^{++} ne se distingue de celui de DH^+ que par le nombre d'électrons, qui est de douze au lieu de quatorze. Il s'ensuit donc finalement que les niveaux d'énergie des électrons μ sont identiques dans les deux cas, mais que dans le M.M. de DH_2^{++}, *six* niveaux sont occupés par douze électrons alors que dans le M.M. de DH^+, *sept* niveaux sont occupés par quatorze électrons.

Des transitions optiques nouvelles sont alors possibles dans l'ion DH_2^{++}. Cette circonstance explique le changement du spectre observé quand on passe de l'ion DH^+, à l'ion DH_2^{++} formé en solution fortement acide.

La figure 2 DH_2^{++} montre les niveaux occupés et libres des électrons μ de DH_2^{++} ainsi que les transitions optiques possibles.

§ 6. — *Le spectre d'absorption de l'ion DH_2^{++}*

Une conséquence importante des raisonnements du paragraphe précédent est celle que la théorie du spectre de l'ion DH_2^{++} se déduit immédiatement de celle du spectre de DH^+. En particulier, elle contient le même paramètre. Nous en avons fixé la valeur en faisant état de la longueur d'onde d'une bande du spectre de l'ion DH^+. Cette même valeur du paramètre doit nous permettre de calculer le spectre de l'ion DH_2^{++}. Celui-ci doit donc être calculé au moyen de la formule (3) en conservant la même valeur de $\lambda_1 (2n + 1)$ que pour les calculs relatifs à DH^+ et en adaptant seulement les valeurs de q et k aux diverses transitions d'après la figure 2 DH_2^{++}. On arrive donc ainsi au résultat important que la *connaissance de la longueur d'onde de la première bande d'absorption λ_1 de l'ion DH^+ permet de calculer les longueurs d'onde de* toutes *les bandes d'absorption de l'ion DH_2^{++}.* Les valeurs des longueurs d'onde calculées et observées ([8]) sont données pour DH_2^{++} dans le tableau II.

Tableau II

donnant les valeurs des longueurs d'onde calculées d'après le M.M. et observées ([8]) des bandes d'absorption de l'ion DH_2^{++} de la thionine.

Transition	Δ k	λmμ calc.	λmμ obs.	Remarques
1'	4	690	673	
2'	2	375	400	bande large.
3'	2	320	320	} ces deux bandes se
4'	3	272	280	} confondent
5'	3	230	245	

La courbe d'absorption de l'ion DH_2^{++} est reproduite ([8]) sur la figure 3 DH_2^{++}. Les flèches indiquent les positions des bandes théoriques. On voit que la bande correspondant à la transition 3' se confond avec celle qui correspond à la transition 4'. Son existence est pourtant plausible (*).

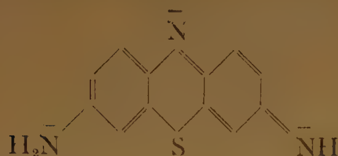
On peut exprimer l'opinion que l'accord avec l'expérience est très bon étant donné que le spectre de l'ion DH_2^{++} est déduit de celui de l'ion DH^+.

§ 7. — *Le Modèle Métallique de la base D*

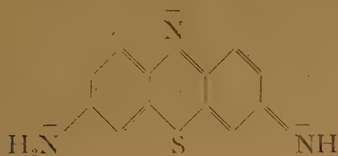
En solution basique, l'ion DH^+ perd un proton, ce qui conduit à la libération de deux électrons et la

(*) Ces bandes sont séparées dans le spectre de l'ion correspondant DH^{++} du bleu de méthylène.

formation de la molécule neutre D. On voit que la formule de cette molécule :



comporte cinq doubles liaisons et que chaque azote possède un doublet disponible pour former des électrons μ. *Le gaz électronique du M.M. de la molécule D comporterait donc* 16 *électrons* μ. Le M.M. de cette molécule se déduit donc de celui de l'ion DH^+ par addition de deux électrons μ, c'est-à-dire en quelque sorte d'une façon inverse à celle que nous avons utilisée pour l'étude de M.M. de l'ion DH_2^{++}. Il est nécessaire de noter que la mésomérie métallique est différente de celles qui apparaissent dans les ions DH^+ et DH_2^{++}. En effet, elle s'obtient par transfert d'hydrogène (tautomérie) et non pas par transfert de charge. Ce transfert doit se produire par échange avec le solvant ou éventuellement avec une autre molécule identique, par formation de dimère (*).





Les deux azotes en position imine et amine fournissent ensemble cinq électrons μ ; l'azote central trois électrons μ. Si l'on fait abstraction des électrons μ, on voit donc que l'azote central est trois fois ionisé, les azotes en bout de chaîne en moyenne 2 ½ fois, alors que les carbones ne sont qu'une fois ionisés. Le potentiel dans lequel sont placés les seize électrons μ est encore semblable à celui de la figure 1*a*, mais les trous de potentiel aux extrémités de la chaîne sont un peu plus profonds. En première approximation, nous allons admettre que le M.M. de la molécule D ne se distingue de celui de l'ion DH^+ que par le nombre d'électrons qui est seize au lieu de quatorze. Les niveaux d'énergie des électrons μ sont encore les mêmes dans ce cas, mais huit sont occupés dans le M.M. de D au lieu de sept dans le M.M. de DH^+. De ce fait, de nouvelles transitions optiques sont possibles dans le M.M. de D. Ces nouvelles transitions expliquent le changement du spectre que l'on observe quand la molécule D se forme à partir de l'ion DH^+ dans des solutions fortement alcalines. La figure 2 D montre les niveaux quantiques occupés et libres dans le M.M. de la molécule D ainsi que les transitions optiques possibles.

(*) Il est à noter, toutefois, que ces conditions pour l'établissement d'une tautomérie métallique ne seront pas nécessairement réalisées pour toutes les molécules dans une solution. Les bandes d'absorption correspondantes présenteront donc probablement des intensités plus faibles car elles se rapporteront seulement aux molécules pour lesquelles les conditions favorables sont réalisées.

§ 8. — *Le spectre d'absorption de la molécule D*

On calcule les longueurs d'onde des bandes d'absorption de la molécule neutre D encore au moyen de la formule (3) en gardant la même valeur de λ_1 (2n + 1). Ainsi, dans ce cas encore, on déduit tout le spectre d'absorption de D à partir de la longueur d'onde de la première bande d'absorption de l'ion DH^+. Le tableau III reproduit les valeurs calculées et observées des longueurs d'onde des bandes d'absorption de D. Trois bandes seulement ont été observées.

TABLEAU III

donnant les valeurs calculées et observées ([8]) des longueurs d'onde des bandes d'absorption de la molécule neutre D de la thionine.

Transition	Δ k	λmμ calc.	λmμ obs.	Remarques
1''	1	530	515	bande large.
2''	2	280		bande large résultant
			268	probablement de la superposition de deux bandes.
3''	2	250		

Nous avons reproduit dans la figure 3 D la courbe d'absorption de la molécule neutre D d'après des mesures antérieures ([8]). Les flèches indiquent les positions théoriques des bandes. On voit que l'accord entre la théorie et l'expérience est très satisfaisant.

§ 9. — *Remarques*

Il est à noter que pour des pH intermédiaires, la solution contient un mélange de deux formes et que par conséquent, suivant notre théorie, le spectre d'absorption est la superposition des spectres des deux formes en équilibre. Quand on déplace l'équi-

libre en faveur de l'une des formes, on modifie le rapport des intensités des deux spectres qui se superposent, de sorte que l'on fait ressortir l'un d'eux aux dépens de l'autre. Cette transition progressive a effectivement été observée (8) en accord avec la théorie.

Le maximum secondaire de la première bande principale de DH_2^{++} n'est pas expliqué par le M.M. On pourrait se demander s'il est dû à une structure de vibration. Mais il est également possible qu'il soit dû à une quantité relativement petite de thionine sous la forme DH^+, en présence de la thionine sous la forme DH_2^{++}. Dans ce cas, la bande U.V. 3 de DH^+ se superposerait également avec la bande 4 de DH_2^{++}. Une étude de l'intensité absolue des bandes pourra peut-être fournir des renseignements à ce sujet et trancher la question.

Nous n'avons pas effectué une étude de l'ion DH_3^{+++}. En effet, son spectre est très différent de celui des autres formes de la thionine, l'intensité des bandes dans le visible étant inférieure à celle des bandes U.V. Nous y reviendrons éventuellement lors de l'étude systématique de l'intensité des bandes. Celle-ci comporte des calculs assez longs. Nous espérons y revenir dans une prochaine publication. En attendant, nous laisserons ouvertes les questions de détail soulevées ci-dessus qui en dépendent.

II. Étude du bleu de méthylène

§ 10. — *Propriétés des ions D^+ et DH^{++}*

Pour le bleu de méthylène, les spectres des ions D^+ en solution neutre et des ions DH^{++} en milieu acide ont été étudiés dans le visible et l'U.V. (de 810 mμ à 230 mμ) (9). Les spectres de ces ions sont tout à fait analogues à ceux des ions correspondants DH^+ et DH_2^{++} de la thionine et on peut en rendre compte d'une façon tout à fait analogue au moyen du M.M.

On peut supposer, comme pour l'ion correspondant de la thionine, que le M.M. de l'ion D^+ du bleu de méthylène comporte quatorze électrons et que celui de l'ion DH^{++}, obtenu par fixation d'un proton et localisation de deux électrons, n'en comporte que douze. Si on se sert de la première bande dans le visible de l'ion D^+ pour fixer la valeur du paramètre que comporte la théorie, on peut calculer les longueurs d'onde de toutes les bandes secondaires de D^+ et de toutes les bandes de DH^{++}. Les schémas des niveaux quantiques occupés par les électrons μ ainsi que les transitions possibles sont tout à fait analogues à ceux des ions correspondants de la thionine, figure 2 DH^+ et 2 DH_2^{++}, mais les valeurs des énergies sont un peu différentes. Les tableaux suivants donnent les longueurs d'onde observées (9) et calculées au moyen du M.M. pour les ions D^+ et DH^{++} du bleu de méthylène.

Tableau IV

donnant les longueurs d'onde calculées et observées (9) des bandes d'absorption de l'ion D^+ du bleu de méthylène.

Transition	Δ k	λmμ calc.	λmμ obs.	Remarque
1	1	660	660	fixe la valeur du paramètre.
2	2	354	340	
3	2	308	285	
4	3	254	240	
5	3	220		

Tableau V

donnant les longueurs d'onde calculées et observées (9) des bandes d'absorption de l'ion DH^{++} du bleu de méthylène.

Transition	Δ k	λmμ calc.	λmμ obs.	Remarques
1'	1	760	745	
2'	2	410		cette bande n'est pas observée.
3'	2	354	350	
4'	3	300	300 280	deux bandes se confondant.
5'	3	254	250	
6'	3	220		

Les courbes d'absorption des deux ions sont reproduites sur la figure 4 D^+ et DH^{++}. Les flèches indi-

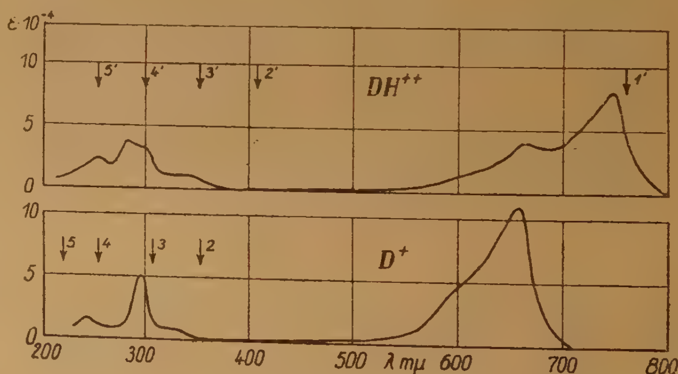


Fig. 4. — Courbes d'extinction de deux formes du bleu de méthylène.

quent les positions des bandes d'après la théorie. Ces spectres, avec ceux de la figure 3, suscitent quelques remarques importantes.

En premier lieu, il est aisé de voir que les spectres des ions correspondants de la thionine (th) et du bleu de méthylène (b.m.) sont très analogues. Etant donné l'analogie de la structure chimique des deux molécules, il paraît légitime d'admettre que leurs études se complètent. On voit en particulier que les bandes correspondant aux transitions 2 et 3 de l'ion D^+ (b.m.) et aux transitions 3′ et 4′ pour l'ion DH^{++} (b.m.) se séparent nettement. Ce fait est en faveur de l'existence de deux bandes se confondant dans les spectres correspondants des ions DH^+ et DH_2^{++} de la thionine dans lesquels elles ne se séparent pas et confirme l'interprétation que nous avons suggérée. Par ailleurs, la bande correspondant à la transition 2′ n'a pas été observée pour l'ion DH^{++} (b.m.) alors qu'elle est observée pour l'ion correspondant th. Il paraît plausible d'admettre que cette bande a échappé à l'observation dans le cas du b. m. car elle se présente sous la forme d'une courbe en cloche très aplatie dans le spectre de l'ion th. Enfin les remarques faites au paragraphe 9 s'appliquent au b.m. Il est plausible d'admettre que le maximum secondaire de la bande principale de DH^{++} du b.m. est du à la présence d'une quantité non négligeable d'ions D^+. Cette interprétation conduit également à identifier l'un des maxima de la bande U.V. entre 280 mμ et 300 mμ avec la bande étroite 3 de D^+. Là encore, une étude de l'intensité des bandes pourra peut-être trancher la question.

En tenant compte de ces remarques, on voit que l'accord entre la théorie et l'expérience est bon.

§ 11. — *Remarque au sujet de l'ion DH_2^{+++}*

Dans le cas du bleu de méthylène, il paraît possible de tenter une interprétation du spectre de l'ion DH_2^{+++} qui se forme dans le SO_4H_2 concentré. Cet ion serait obtenu par addition d'un nouveau proton à l'ion DH^{++}. La fixation d'un nouveau proton immobiliserait encore deux électrons et le M.M. de DH_2^{+++} devrait comporter seulement dix électrons. Par ailleurs, il est facile de voir que cet ion présente encore une tautomérie métallique qui permet d'appliquer le M.M. Nous avons reproduit dans le tableau IV les longueurs d'ondes calculées et observées ([9]) pour l'ion DH_2^{+++} du bleu de méthylène.

La bande principale correspondant à la transition 1 n'a certainement pas pu être observée, car les mesures n'ont pas porté au-delà de 810 m. La bande large entre 700 et 650, non interprétée, est peut-être due à la présence d'ions D^+ et DH^{++} en quantité non négligeable. La bande correspondant à la transition 4 pourrait se confondre avec celle correspondant à la transition 3 qui est très large dans ce spectre. En tenant compte de ces remarques qui sont d'ailleurs également rendues plausibles par la faible intensité des bandes nous croyons que l'interprétation suggérée est assez plausible. Toutefois, nous ne la donnons qu'à titre d'indication à cause de l'élément d'incertitude qu'elle comporte (*).

Tableau VI

donnant les longueurs d'onde des bandes observées ([9]) et calculées au moyen du M.M. de l'ion DH_2^{+++} du bleu de méthylène.

Transition	Δ k	λmμ calc.	λmμ obs.	Remarques
1	1	900		non observée les mesures se limitant à 810.
			700 à 650	bande large probablement due à la présence d'ions D^+ et DH^{++}.
2	2	495	465	
3	2	412	410	
4	3	360	370	bande se confondant avec celle de la transition 3.
5	3	300	315	

§ 12. — *Remarques sur les approximations admises dans la théorie précédente*

Le fait que la théorie ne s'accorde pas parfaitement avec les résultats expérimentaux n'est pas de nature à nous surprendre. On pourrait, au contraire, exprimer l'opinion que l'accord est meilleur que celui auquel on pouvait s'attendre. En effet, en dehors des approximations grossières que comporte le M.M., nous avons négligé de tenir compte de deux effets dont l'importance n'est probablement pas négligeable, mais dont il est difficile de tenir compte d'une façon quantitative.

En premier lieu, nous savons que le potentiel dans lequel se trouvent les électrons μ du M.M. des molécules que nous avons étudiées présente une forme compliquée dont nous n'avons pas tenu compte. Si on en tenait compte, les trous de potentiel se comporteraient comme des milieux à plus grand « indice de réfraction électronique » que celui du reste de la chaîne. De ce fait, les molécules se comportent dans l'approximation de nos calculs comme ayant une longueur apparente L plus grande que celle qu'elles ont effectivement. Quand on passe d'un ion du colorant à un autre, il est probable que la longueur apparente de la chaîne ne reste pas tout à fait la même,

(*) L'étude du spectre d'absorption dans le proche infrarouge devrait permettre de se rendre compte jusqu'à quel point l'interprétation suggérée est valable. Là encore elle pourrait ne s'appliquer qu'à une partie des molécules en solution.

mais varie légèrement. Ceci expliquerait peut-être le fait qu'en passant de l'ion DH^+ (ou D^+) aux autres formes, les longueurs d'ondes prédites sont toujours un peu trop grandes. Mais il paraît difficile de se faire une idée plus précise de ces effets. Nous nous contentons de les signaler.

En deuxième lieu, il est nécessaire de rappeler que la position d'une bande dépend de l'indice de réfraction du solvant. Cette dépendance, dont nous n'avons pas tenu compte, est d'autant plus importante dans notre cas que pour passer de l'une des formes d'un colorant aux autres on passe d'un milieu à d'autres, d'indices différents. Il est difficile de prévoir quantitativement l'effet de changement d'indice car aucune théorie n'en rend compte d'une façon satisfaisante [10] à notre connaissance.

III. Essai d'une théorie des indicateurs colorés

§ 13. — *Théorie d'une classe d'indicateurs*

Nous avons vu que l'étude théorique développée dans ce mémoire est en bon accord avec l'expérience. Elle explique les propriétés de deux indicateurs très analogues. On est tenté d'en dégager les éléments d'une théorie plus générale d'indicateurs colorés. Nous nous limiterons naturellement aux colorants dont les propriétés peuvent être expliquées au moyen du M.M.

Considérons un colorant dans un état « acide » A (DH_2^{++} par exemple) qui possède dans cette forme « acide » une mésomérie métallique. Soit 2N le nombre d'électrons μ du M.M. de A. Si la forme A est la plus « acide », encore compatible avec le maintien de la « mésomérie métallique », la valeur minimum de N est égale au nombre des doubles liaisons de la « chaîne métallique ». (Forme DH_2^{+++} du bleu de méthylène.)

Quand la forme A passe à une forme « moins acide », elle perd un proton H^+ et se transforme en une autre forme B du colorant (par exemple DH^+). La perte d'un proton libère deux électrons. Ces électrons peuvent former soit un doublet localisé soit un « doublet métallique », c'est-à-dire s'ajouter aux électrons μ du gaz électronique.

Dans le cas où les deux électrons libérés forment un doublet localisé, le M.M. de la forme B peut être (dans l'approximation de la théorie), sous tous les rapports, identique à celui de A. Il s'ensuit que le spectre d'absorption de B reste identique à celui de A. Dans ce cas particulier, le passage à une forme « moins acide » n'affecte pas la chaîne métallique. (*)

(*) Il y a lieu de noter toutefois que la fixation d'un H^+ peut, dans certains cas, modifier, le potentiel de la chaîne. Nous espérons revenir sur ce point à l'occasion de l'étude du vert de Bindschedler.

Au contraire, dans le cas où les électrons libérés forment un « doublet métallique », le spectre de B diffère de celui de A. En effet, le M.M. de B diffère alors de celui de A par le fait qu'il contient 2(N + 1) électrons μ au lieu de 2N, les niveaux d'énergie étant par ailleurs pratiquement les mêmes dans les M.M. des deux formes A et B du colorant. Le nouveau doublet métallique occupe dans le M.M. de B un niveau pratiquement identique au niveau libre le plus bas du M.M. de A. Ainsi, ce niveau qui est libre dans le M. M. de A est complètement occupé dans celui de B. A cause de ce fait, les transitions qui dans le M.M. de A aboutissent au premier niveau libre sont bloquées dans le M.M. de B par l'occupation de ce niveau et sont impossibles. Les bandes correspondantes du spectre de A sont donc absentes dans le spectre de B.

Par contre, le spectre de B comporte des bandes nouvelles qui n'existent pas dans le spectre de A. Ces bandes correspondent à des transitions qui ont pour niveau de départ dans le M.M. de B le niveau occupé le plus élevé. Ces bandes n'existent pas dans le spectre de A car dans le M.M. de A les transitions correspondantes ont pour niveau de départ le premier niveau non occupé.

Enfin, on doit retrouver dans le spectre de B des bandes qui existent dans le spectre de A. Ces bandes correspondent à des transitions qui, dans le M.M. de A, aboutissent à un niveau supérieur au niveau libre le plus bas. En effet, ces bandes correspondent à des transitions dans le M.M. de B qui aboutissent là encore à un niveau non occupé.

En nous référant aux schémas de la figure 2, on peut préciser ces trois catégories de transitions. On voit que les bandes, qui disparaissent quand la forme A se transforme en B, correspondent aux transitions 1, 2 et 4 du schéma de A. Les bandes correspondant aux transitions 3, 5 et 6 de A existent également dans le spectre de B sous les numéros 2, 4 et 5 respectivement. Enfin, les bandes nouvelles de B qui n'existent pas dans le spectre de A sont les bandes 1, 3 et 6 du schéma de B (cette dernière est généralement dans l'U.V. éloigné et n'est pas observée). Ces bandes ont des *longueurs d'onde plus courtes* que celles qui correspondent aux mêmes transitions dans le spectre de A, car elles font intervenir des différences d'énergie plus grandes.

Ainsi, en comparant le spectre de B à celui de A, on voit qu'il comporte trois nouvelles bandes 1, 3 et 6. Trois bandes qui existent dans le spectre de A n'existent pas dans celui de B et enfin trois bandes existent dans les spectres de A et de B. Nous n'avons envisagé que les transitions qui sont observables dans l'U.V. jusqu'à 200 mμ environ.

Un mécanisme analogue entre en jeu si le colorant passe à une forme encore « moins acide » (plus

basique), à condition que les deux électrons qui sont libérés lors de la perte d'un nouveau proton H^+ prennent les caractères d'électrons μ.

Il est évident qu'un raisonnement inverse doit être suivi pour expliquer les changements de spectres observés lors « d'acidifications » successives. Quand la molécule neutre (par exemple) d'un colorant à chaîne métallique est « acidifiée » successivement une, deux, trois (etc.,,) fois, en fixant successivement un, deux ou trois protons, le gaz électronique perd successivement deux, quatre et six électrons. De ce fait un, deux et finalement trois niveaux quantiques se dépeuplent de leurs électrons. Des transitions nouvelles sont rendues possibles par ce dépeuplement alors que d'autres transitions partant d'un niveau dépeuplé n'ont plus lieu faute d'électrons. Les nouvelles bandes qui apparaissent dans la forme « plus acide » ont des longueurs d'onde plus grandes que les bandes correspondantes de la forme « moins acide » du colorant.

Dans des solutions dans lesquelles deux (ou plusieurs) formes de différent degré « d'acidité » coexistent, les spectres des deux (ou plusieurs) formes du colorant se superposent. Quand on passe progressivement d'une solution dans laquelle la forme « moins acide » (par exemple) existe seule à une solution où la forme « plus acide » existe seule, le spectre de la deuxième forme apparaît progressivement aux dépens du spectre de la première forme qui s'affaiblit progressivement et finalement peut disparaître complètement. Il n'y a donc pas déplacement continu d'un spectre, mais superposition de deux spectres dont le rapport des intensités varie progressivement, les spectres restant en place.

Enfin, le M.M. permet de prévoir encore les propriétés d'une autre classe d'indicateurs. Il est en effet possible que lors de « l'acidification » ou de « l'alcalinisation » de certains colorants la chaîne métallique soit interrompue. Il est facile de voir que dans le cas de cette rupture de la chaîne métallique le colorant devient incolore, c'est-à-dire la molécule présente un spectre électronique dans l'U.V. seulement. Ce spectre correspond à ce que Lewis et Calvin appellent spectre partiel faisant allusion au fait qu'il est dû à un groupement faisant partie de la molécule et non à toute la molécule dans son ensemble comme c'est le cas avec les chaînes métalliques.

Finalement, le cas où des molécules de colorant à chaîne métallique subissent des « acidifications » et des « alcalinisations » sans que leurs spectres subissent de changements correspond vraisemblablement à la fixation ou perte de protons sans changement de nombre d'électrons μ. C'est-à-dire que dans ce cas, la fixation du proton se fait au moyen de doublets localisés. Lors de la perte du proton le doublet localisé est reformé.

On peut exprimer l'opinion que la théorie résumée dans ce paragraphe s'applique probablement à une plus vaste classe de colorants à chaîne métallique. Avant de l'établir, il est toutefois nécessaire d'étudier en détail le comportement d'un plus grand nombre de molécules. Il est à noter toutefois que les indicateurs, dont le spectre par « acidification » est déplacé vers le bleu, échappent pour le moment à l'explication suggérée.

§ 14. — *Conclusions*

Cette étude détaillée du comportement du spectre d'absorption de la thionine et du bleu de méthylène, quand on fait subir à ces colorants des « acidifications » ou des « alcalinisations », conduit à des résultats très satisfaisants. Elle montre que le Modèle Métallique permet de donner une explication simple des propriétés spectrales de certaines classes d'indicateurs colorés. La théorie proposée ne contient qu'un seul paramètre. Si on se sert de l'une quelconque des bandes d'absorption de l'une des formes d'un colorant pour fixer la valeur de ce paramètre, la théorie permet de calculer la position de toutes les autres bandes d'absorption de toutes les formes (correspondant à des degrés « d'acidification » différents) du même colorant qui gardent une mésomérie métallique. Ces calculs sont en bon accord avec l'expérience.

Cette théorie quantique des indicateurs colorés s'applique, en premier lieu, aux indicateurs pour lesquels les bandes d'absorption de la forme « alcaline » sont décalées vers les courtes longueurs d'ondes par rapport aux bandes correspondantes de la forme « plus acide » du colorant. Elle permet également de prévoir les propriétés des colorants qui sont décolorés quand un agent chimique interrompt la chaîne métallique, ainsi que de ceux dont le spectre ne change pas lors « d'alcalinisations » ou « d'acidifications ».

La théorie ne s'applique pas, sous sa forme actuelle, aux indicateurs dont la forme « alcaline » possède des bandes d'absorption déplacées vers les grandes longueurs d'onde par rapport aux bandes correspondantes des formes « plus acides ».

Une étude de l'intensité absolue des bandes complétera prochainement l'étude de la position des bandes à laquelle on s'est limité dans ce mémoire.

On peut exprimer l'opinion que la théorie quantique des indicateurs représente un succès considérable pour la méthode du Modèle Métallique. Ce nouveau succès n'est pas le dernier auquel on peut s'attendre. Un travail qui est en rédaction montre que le M.M. permet également d'expliquer d'une façon satisfaisante quelques-unes des propriétés de la

phosphorescence de colorants. Nous croyons donc que le M.M. rendra finalement un beaucoup plus grand nombre de services que l'on ne pouvait s'attendre *a priori*.

Je tiens à remercier vivement M. le Professeur KIRRMANN pour les discussions concernant les aspects chimiques du problème étudié qui ont considérablement facilité la mise au point de cette théorie.

BIBLIOGRAPHIE

(1) N. BAYLISS. — *J. of Chem. Phys.*, 16 (1948), p. 287.

(2) H. KUHN. — *Helv. Chim. Acta*, XXXI (1948), p. 1443 ; *Zs. f. Elektrochemie*, 53 (1949), p. 165. ; *Chimia* 4 (1950) p. 203.

(3) S. NIKITINE. — *J. de Chim. Phys.*, 47 (1950), p. 614 ; *Helv. Phys. Acta*, XXII (1949), p. 595.

(4) S. NIKITINE et S. G. EL KOMOSS. — *J. de Chim. Phys.*, 47 (1950), p. 798.

(5) S. NIKITINE. — *J. de Chim. Phys.*, 48 (1951), p. 37.

(6) S. NIKITINE et S. G. EL KOMOSS. — *J. de Chim. Phys.*, 48 (1951), p. 44.

(7) S. NIKITINE et S. G. EL KOMOSS. — *J. de Phys. et le Rad.* 12 (1951) p. 635.

(8) L. F. EPSTEIN, F. KARUSH et E. RABINOWITCH. — *J. Opt. Soc. Am.*, 31 (1941), p. 77.

(9) G. LEWIS et J. BIGELEISEN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 65 (1943), p. 1144.

(10) N. BAYLISS. — *J. of Chem. Phys.*, 18 (1950), p. 292.

TRANSFERTS D'ÉNERGIE DANS L'AZOTE ACTIF

I. — Transferts avec le mercure

par M. A. FINKELSTEIN.

Manuscrit reçu le 11-10-51.

RÉSUMÉ

L'utilisation de photocompteurs à très haute sensibilité dans l'ultra-violet a permis de mettre en évidence l'excitation de la raie de résonance du mercure dans l'azote actif. L'étude spectrale montre que le transfert s'effectue par l'intermédiaire des niveaux de haute énergie de l'azote actif, avec fluorescence de la vapeur de mercure. L'ensemble des résultats confirme les connaissances actuelles sur l'azote actif, et laisse prévoir que les bandes de courtes longueurs d'onde de l'azote ont des intensités beaucoup plus grandes que les bandes observées à l'aide des photocompteurs.

INTRODUCTION

A. L'étude des phénomènes de transfert d'énergie permet de déterminer de nombreuses propriétés des atomes et molécules, et en particulier de préciser les niveaux d'excitation des éléments considérés.

La première expérience nette de transfert fut la mise en évidence par Franck et Cario (1) des raies de fluorescence du thallium excité par la raie de résonance du mercure. Les mêmes auteurs ont montré que cette même raie du mercure pouvait amener la dissociation en atomes de l'hydrogène moléculaire ; il s'agit dans ce dernier cas de la transformation en énergie chimique (énergie d'activation et énergie de dissociation) de l'énergie d'un atome excité optiquement, mais le processus primaire reste le même.

Ces résultats ont été repris et confirmés par de nombreux auteurs. La théorie de ces échanges a été établie, à la même époque, par Kalman et London(2), Morse et Stueckelberg (3), Klein et Rosseland(4).

On peut classer les transferts d'énergie en deux grandes catégories :

1) *Les transferts par résonance.* — Ils nécessitent des niveaux d'énergie très voisins entre les particules participantes, l'écart entre les niveaux d'énergie déterminant la probabilité du transfert, et conduisent à une émission de fréquence proche de la fréquence excitatrice. Cependant, diverses formes d'énergie peuvent entrer en jeu pour compenser l'écart entre les niveaux d'excitation : énergie cinétique des particules (soit que l'énergie cinétique antérieure au choc se transforme en énergie interne, soit que le surplus d'énergie communique aux particules qui viennent de se rencontrer des vitesses supérieures à celles qu'elles possédaient avant le choc), énergie d'agitation thermique (correspondant à une énergie cinétique), absorption cumulative (5).

2) *Les transferts par ionisation et fluorescence.* — Si l'énergie d'excitation est supérieure à l'énergie d'ionisation du corps accepteur, le transfert est infiniment plus aisé, et l'on est libéré des conditions rigoureuses de résonance. On observera dans ce cas, en plus du spectre continu de recombinaison, les raies correspondant aux niveaux les plus importants de l'élément considéré, et en particulier ses raies de résonance. Les radiations observées sont alors de fréquences très différentes de la radiation excitatrice, le déplacement en longueur d'onde s'effectuant toujours dans le sens d'une augmentation de la longueur d'onde (exception faite des phénomènes anti-Stokes).

Ce mode de transfert, plus facile à observer, ne permet pas d'aboutir à des conclusions aussi nettes que les transferts par résonance. C'est dans cette catégorie qu'il faut classer la plupart des cas de fluorescence et de phosphorescence.

B. — Si le mercure, du fait de l'intensité de sa raie de résonance, a permis les premières expériences nettes, de nombreux chercheurs se sont rapidement intéressés à l'azote excité. Les niveaux élevés que cet élément peut atteindre, et surtout la longue vie de ces états excités, se prêtent à de nombreuses expériences de transfert.

L'azote actif est signalé pour la première fois par Lewis (6) qui l'observe dans l'atmosphère. Strutt excite de l'azote par décharge sans électrodes (7, 8, 9) ; il note la postluminescence de longue durée, l'excitation de différents éléments dans la colonne lumineuse et la formation simultanée d'azotures. Les mêmes effets sont observés par Cario, Kaplan et Stille (10, 11, 12), Findley (13), et Hamada (14). L'excitation du mercure dans l'azote actif est signalée par plusieurs auteurs (15 à 21).

Toutes ces expériences sont réalisées en excitant l'azote optiquement, électroniquement, ou à l'aide

de particules α. La variété de ces modes d'excitation, et la grande différence entre les énergies mises en jeu expliquent les variations entre les résultats obtenus.

C. — La réalisation par R. Audubert ([22, 23]) de photocompteurs à très grande sensibilité dans l'ultra-violet a permis d'étendre à ce domaine le champ d'investigation, tout en opérant avec des intensités d'excitation beaucoup plus faibles.

De plus, R. Audubert a montré ([24, 25, 26]) que la décomposition, thermique ou électrolytique, d'azotures métalliques donnait naissance à de l'azote actif. Ce résultat met à notre disposition une source d'azote excité de façon parfaitement reproductible et facile à contrôler, sans faire intervenir aucun autre mode d'excitation extérieure.

J'ai pu ainsi étudier les transferts d'énergie à partir de l'azote actif dans le domaine spectral compris entre 1.900 et 2.700 Å. L'azote actif libéré par thermolyse d'azoture d'argent peut exciter de nombreuses vapeurs métalliques, et la méthode de détection utilisée est suffisamment sensible pour obtenir des résultats quantitatifs, et, dans le cas favorable du mercure, pour obtenir le spectre de l'émission de fluorescence. L'énergie libérée par la rupture d'un groupement N_3 étant de 250 kilocalories ([27]), la décomposition thermique de 25 mg. d'azoture d'argent fournit une énergie de 40 calories, répartie sur une quarantaine de minutes dans les conditions habituelles des expériences. La faible fraction de cette énergie observée sous forme de rayonnement de fluorescence suffit cependant pour l'étude du phénomène, ce qui donne une idée de la sensibilité de la méthode utilisée pour la détection du rayonnement ultra-violet.

Appareillage et technique des mesures.

1. *Description de l'appareil* (fig. 1). — Le tube à réaction, disposé verticalement, a un diamètre de 30 mm. et une longueur de 50 cm. ; sa partie inférieure reçoit de petites nacelles en Pyrex contenant l'azoture à décomposer et les différents éléments à volatiliser ; elle plonge, durant les expériences, dans un bain d'étain fondu, à température réglable. Un réfrigérant à eau, situé immédiatement au-dessus du four à étain, a pour but de refroidir les parois du tube ainsi que les gaz en circulation, tandis qu'une plaque d'amiante arrête la chaleur rayonnée par le four.

L'observation du rayonnement ultra-violet se fait à travers quatre fenêtres de quartz de 40 mm. de diamètre. Trois de ces fenêtres sont disposées sur la partie latérale du tube pour l'observation à 90 degrés ; la quatrième, placée au sommet du tube, permet de viser dans l'axe.

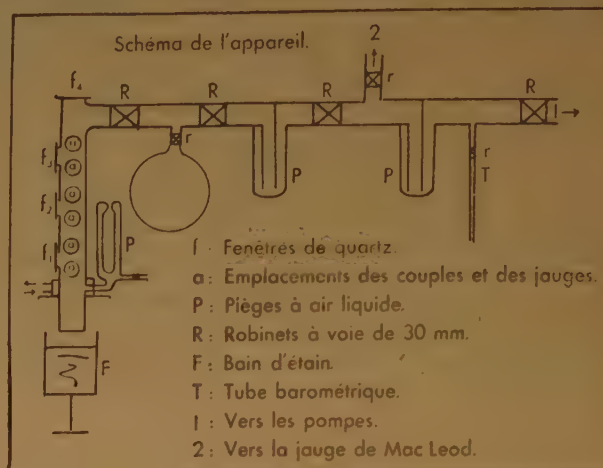


Fig. 1.

De chaque côté des fenêtres latérales sont disposés des rodages normalisés pouvant recevoir des couples thermoélectriques et des jauges de Pirani. Ce dispositif permet de mesurer directement la température et la pression aux différents niveaux du tube à réaction.

Un ballon de 5 litres, monté en dérivation sur la ligne de pompage, sert à faciliter le travail des pompes aux instants de grand débit gazeux, et permet éventuellement de réaliser une circulation intérieure sans utiliser les pompes. Un tube barométrique et une jauge de Mac-Leod du type Dunoyer donnent la pression dans l'appareil. Trois pièges à air liquide assurent la condensation du mercure venant de la trompe à mercure et des jauges à mercure, ainsi que la condensation des traces de vapeur d'eau et de graisse à vide des robinets et rodages qui peuvent se trouver dans l'appareil.

Le vide est obtenu à l'aide d'une pompe primaire à palettes et d'une trompe à mercure à deux étages type Dunoyer ; ce dispositif permet d'obtenir très rapidement un vide de 10^{-5} mm. de mercure. On a conservé dans toute la section de l'appareil reliant le tube à réaction aux pompes un diamètre suffisant (30 mm.) pour que le débit des pompes soit utilisé au maximum et puisse étaler la production gazeuse durant les réactions de décomposition d'azotures avec entraînement, sans qu'il y ait d'augmentation de pression sensible. Toutes les expériences de transfert ont été réalisées à des pressions inférieures à 0,1 mm. de mercure.

2. *Mesures des températures.*

a) *Température du bain d'étain.* — La température du bain d'étain a été déterminée au début à l'aide d'un couple ferconstantan associé à un millivoltmètre. Ce montage, avec une soudure froide à 0°, donnait une précision de l'ordre du degré. Par la suite, j'ai utilisé un thermomètre donnant le demi-degré ; cette dernière précision correspondait à la possibilité de réglage de la température du bain d'étain, et assurait que les fluctuations dans les vitesses de réaction seraient négligeables dans les conditions des expériences.

Le four à étain était chauffé électriquement par l'intermédiaire d'un transformateur à tension secondaire réglable. Sa forte capacité calorifique et un isolement soigné à l'amiante permettaient de maintenir facilement la température stable durant toute la durée d'une expérience, avec des écarts inférieurs au demi-degré. Les températures ont varié entre 250 et 300 degrés.

Il faut noter que le tube à réaction était plongé dans le four, préalablement porté à la température désirée, au début de chaque expérience. Il fallait donc deux à trois minutes pour atteindre l'équilibre de température, ce qui explique le décalage que l'on peut observer au début des courbes de réaction.

b) *Température à l'intérieur du tube à réaction.* — Mesurée à trois niveaux différents à l'aide de couples platine-platine rhodié. Etant donné la faible valeur des températures à l'intérieur du tube, on a utilisé un montage potentiométrique avec un pont LEEDS et NORTHRUP associé à un galvanomètre de la même marque. Ce dispositif donnait la température avec une erreur inférieure au degré dans le domaine intéressant (entre 15 et 40 degrés).

J'ai pu constater ainsi que la température intérieure du tube, au-dessus du réfrigérant, n'était pratiquement pas influencée par la température du four, le couple situé à la partie la plus basse n'indiquant jamais une température supérieure de plus de deux degrés à la température ambiante. Il est donc légitime de considérer le gradient de température comme nul au-dessus du réfrigérant, et d'assimiler la température au niveau des fenêtres à la température ambiante.

3. *Mesure des pressions.*

a) *Jauge de Mac-Leod.* — La jauge utilisée permettait les mesures jusqu'à 10^{-6} mm. de mercure avec une précision supérieure à 1 %. Mais elle ne pouvait pas mesurer exactement la pression en face des fenêtres de quartz en raison de la perte de charge possible le long des canalisations.

b) *Jauges de Pirani.* — Pour obtenir le gradient de pression dans le tube à réaction, j'ai utilisé un type quelque peu modifié de jauge de PIRANI, en introduisant directement des spirales de platine dans le tube, par l'intermédiaire de rodages normalisés. Le fil de platine avait un diamètre de 0,01 mm. ; il était utilisé sous forme de spirales de 25 mm. de long et de 3 mm. de diamètre, avec un pas voisin de 1 mm.

Trois jauges étaient disposées en face des trois fenêtres latérales et pouvaient être branchées alternativement dans le circuit de mesure. Une quatrième jauge, scellée dans un tube sous pression réduite, était placée dans un thermostat à 0°, et servait à faire la correction de température. Le circuit électrique de mesure comprenait une résistance fixe de 3.000 ohms et une boîte de résistances allant de 0,1 à 100.000 ohms ; le galvanomètre LEEDS et NORTHRUP avait une sensibilité de 3. 10^{-8} A/mm. J'ai choisi le système à intensité constante et étalonnage en fonction de la résistance. L'intensité était fixée à 60 mA. et maintenue constante à l'aide de deux rhéostats et d'un potentiomètre.

1) *Etalonnage statique.* — Par comparaison avec la jauge de MAC-LEOD, une fois l'équilibre de pression atteint. La figure 2 donne un exemple de

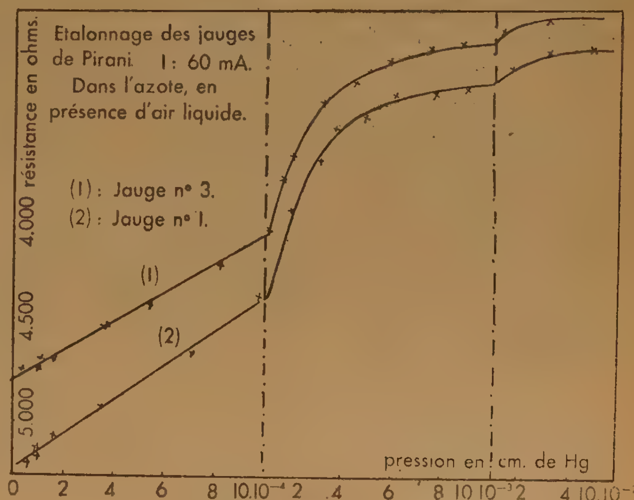


Fig. 2.

courbes d'étalonnage dans l'azote, pièges à air liquide pleins pour éliminer toutes les vapeurs condensables.

2) *Etalonnage dynamique.* — Durant une expérience, la jauge de PIRANI fonctionne simultanément en anémomètre et il fallait déterminer l'im-

portance de cette action. J'ai utilisé dans ce but un dispositif auxiliaire (fig. 3) soudé durant l'étalonnage

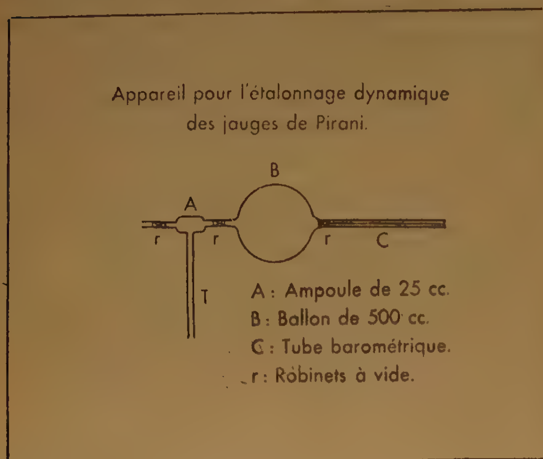


Fig. 3.

à l'entrée de l'appareil, voisine de la partie inférieure du tube à réaction. L'appareil étant complètement évacué, on remplit d'azote la petite ampoule, sous une pression convenable ; le gaz est ensuite détendu dans le ballon de 500 cc. (ce dispositif permet, connaissant les volumes exacts de l'ampoule et du ballon, d'avoir une valeur exacte de la pression dans le ballon). L'azote sous faible pression pénètre ensuite dans l'appareil à travers un tube semi-capillaire destiné à ralentir le débit. En réglant correctement la pression initiale, on pouvait reproduire de façon très exacte l'augmentation de pression et la pression finale obtenues dans l'appareil au cours d'une expérience de décomposition sans entraînement. Les premiers essais ayant montré qu'il n'y avait pas de différence appréciable avec les mesures statiques, je n'ai pas poursuivi l'étalonnage dynamique qui aurait exigé beaucoup de temps.

c) *Résultats des mesures de pression.* — Les mesures effectuées simultanément aux trois jauges de PIRANI et à la jauge de MAC-LEOD sont très sensiblement identiques, compte tenu des corrections de température et de la précision des différentes mesures. Il est donc légitime de négliger le gradient de pression dans le tube à réaction.

Il était cependant nécessaire d'obtenir ces résultats pour justifier les approximations faites dans les calculs de vie moyenne. Ils ne sont évidemment valables que dans les conditions expérimentales considérées, c'est-à-dire avec des débits limités dans un appareil de large section.

4. *Détection et mesure du rayonnement ultra-violet.*

J'ai utilisé les photocompteurs réalisés par R. AUDUBERT, dont la description a déjà été donnée dans la littérature ([22, 23]). Il s'agit de photocompteurs à couche sensible constituée par de l'iodure de cuivre, avec un remplissage de vapeur d'alcool sous quelques millimètres. L'alimentation est assurée par une haute tension stabilisée, la détection se fait à l'aide d'un amplificateur actionnant un numérateur téléphonique.

a) *Répartition spectrale.* — Les courbes de répartition spectrale sont établies derrière un monochromateur à optique de quartz, avec pour source un tube de CHALONGE à hydrogène. Ces courbes sont pratiquement superposables pour tous les photocompteurs de ce type (fig. 4). Le maximum de sensi-

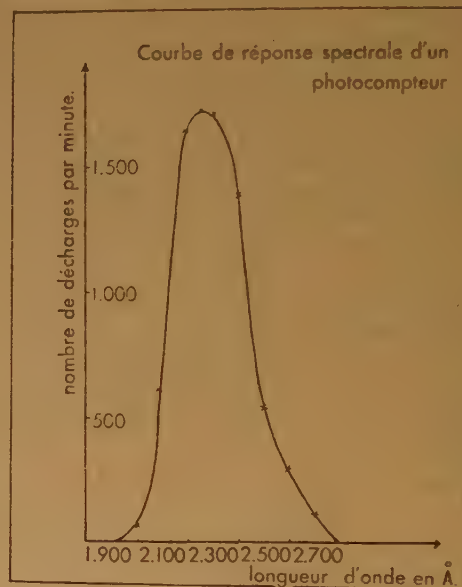


Fig. 4.

bilité, derrière le monochromateur, se situe aux environs de 2.300 Å ; la sensibilité s'annule vers les grandes longueurs d'onde entre 2.600 et 2.700 Å (correspondant au seuil photoélectrique de la couche sensible), tandis que l'absorption du quartz devient prépondérante en-dessous de 1.900 Å.

b) *Sensibilité absolue.* — Déterminée à l'aide de la méthode mise au point par MATTLER ([28]). La cellule étudiée est comparée, derrière un monochromateur, à une source étalon d'intensité connue. Avec les photocompteurs utilisés, la sensibilité variait

entre une décharge pour 5.000 photons de 2.300 Å et une décharge pour 10.000 photons de la même longueur d'onde. Il s'agit de la sensibilité déterminée pour des durées d'observation d'une minute.

Il faut noter tout de suite que la sensibilité absolue varie rapidement avec la longueur d'onde. Le tableau suivant donne le nombre de photons nécessaires à différentes longueurs d'onde pour obtenir une décharge :

Longueur d'onde (Å)	N (photons)
1.900	225
2.100	350
2.300	1.000
2.500	13.700
2.700	57.000

Il est donc indispensable de tenir compte de cette variation quand on compare des rayonnements de longueurs d'onde différentes.

c) *Sensibilité relative.* — Pour comparer rapidement entre eux des photocompteurs différents, j'ai utilisé un montage permettant de mesurer la sensibilité relative : une petite flamme de gaz, dont la hauteur est maintenue rigoureusement constante, éclaire, après réflexion sur une feuille d'aluminium, le photocompteur placé dans un carter percé d'une très petite ouverture ; le nombre de décharges par minute donne la sensibilité relative, et permet, par comparaison avec un compteur dont la sensibilité absolue a été mesurée, d'avoir une valeur approximative, pour le compteur étudié, de la sensibilité absolue. Ce dispositif grossier a donné des résultats très satisfaisants.

Chaque photocompteur était ainsi étalonné avant et après chaque expérience. En prolongeant la mesure pendant plusieurs minutes, il est possible de déterminer en même temps le degré de stabilité du photocompteur. Tout compteur donnant des résultats différent de plus de 10 % entre le début et la fin d'une expérience était éliminé et l'expérience annulée.

d) *Utilisation de réducteurs de flux lumineux.* — La réponse des photocompteurs en fonction de l'intensité lumineuse n'est linéaire que pour des intensités suffisamment faibles ; il est donc important de ne faire arriver au compteur que des flux lumineux intérieurs à la limite de linéarité. On utilise dans ce but des réducteurs de flux, étalonnés séparément [29].

5. *Préparation des réactifs.*

Les différents azotures métalliques utilisés ont été préparés à partir d'azoture de sodium pur pour analyse.

a) *Azoture d'argent.* — Il précipite par addition d'une solution de nitrate d'argent à une solution d'azoture de sodium. Le précipité est lavé, filtré, séché à température ordinaire, pulvérisé avec précautions ; l'azoture d'argent est conservé en tubes bouchés, à l'abri de la lumière.

Le choix de l'azoture d'argent est dû à ce que cet azoture se décompose intégralement à une vitesse suffisante, à des températures bien inférieures à la température de détonation. De plus, la tension de vapeur de l'argent aux températures considérées (autour de 270°) est si faible que l'on peut admettre que l'azote actif ainsi produit n'est souillé par aucune vapeur métallique.

b) *Acide azothydrique.* — A partir de l'azoture de sodium par déplacement à l'acide sulfurique. L'acide gazeux est recueilli dans de l'eau distillée ; il est prudent de ne pas dépasser la concentration de la solution normale d'acide, et de la conserver dans l'obscurité.

c) *Azotures de potassium et de cadmium.* — Par action de l'acide azothydrique sur les hydroxydes de ces métaux et évaporation sous vide.

d) *Autres éléments.* — Les métaux et métalloïdes utilisés dans les expériences de transfert ont été choisis parmi les produits les plus purs disponibles. S'il ne s'agit pas toujours de pureté spectroscopique, il faut remarquer que toutes les expériences ont été faites à très basse pression, après dégazage prolongé ; dans ces conditions, des traces d'impuretés ne devraient pas avoir d'action appréciable. La reproductibilité des résultats est la meilleure confirmation de cette hypothèse.

6. *Technique des mesures.*

L'azoture à décomposer est disposé au fond du tube à réaction, ainsi que l'élément avec lequel on veut étudier un transfert éventuel ; dans le cas du mercure, on obtient une tension de vapeur suffisante en ne condensant pas le mercure venant de la pompe et des jauges. Le vide établi, l'appareil est dégazé pendant un minimum de deux heures. Sauf indication contraire, toutes les expériences ont été réalisées avec 25 mg. d'azoture d'argent.

Le bain d'étain porté à la température voulue est mis en place, et l'on suit en fonction du temps l'augmentation de pression dans l'appareil et la variation du rayonnement ultra-violet derrière les différentes fenêtres de quartz. Certaines expériences ont été réalisées avec entraînement des gaz produits, pour éviter la réabsorption et obtenir l'émission maximum.

Les spectres d'émission ont été déterminés à l'aide d'un monochromateur à optique de quartz Jobin et Yvon, la fente d'entrée du monochromateur étant placée devant la fenêtre visant l'axe du tube, avec le photocompteur à la fente de sortie. Le faible rendement lumineux limitait cette étude aux réactions donnant une émission très intense.

Mesures de cinétique et de vie moyenne.

Avant d'aborder l'étude du transfert avec le mercure, il fallait montrer que l'introduction d'une faible quantité de vapeur de mercure ne modifiait pas la réaction de décomposition de l'azoture d'argent. J'ai donc repris quelques mesures de R. Audubert et de ses élèves.

Audubert a établi les formules :

$$k = -\frac{1}{t}\,\mathrm{Log}\,(p_\infty - p).$$

k : constante cinétique de la réaction.
t : temps.
p : pression à l'instant t.
p_∞ : pression en fin d'expérience.

$$\text{et } \theta = \frac{hS}{V}\,\frac{1}{k}\,\frac{1}{\mathrm{Log}\,\frac{n_2}{n_1}}\,\frac{p}{p_\infty - p}.$$

θ : vie moyenne apparente.
n_1, n_2, n_3 : intensité de l'émission en face des fenêtres 1, 2, 3.
h : distance entre les deux fenêtres considérées.
s : section du tube.
V : volume de l'appareil.

J'ai d'abord vérifié que la constante cinétique varie bien linéairement en fonction de la température et n'est pas modifiée par la présence de vapeur de mercure sous faible pression (10^{-3} mm.), (fig. 5). Les figures 6 et 7 donnent les résultats d'expériences

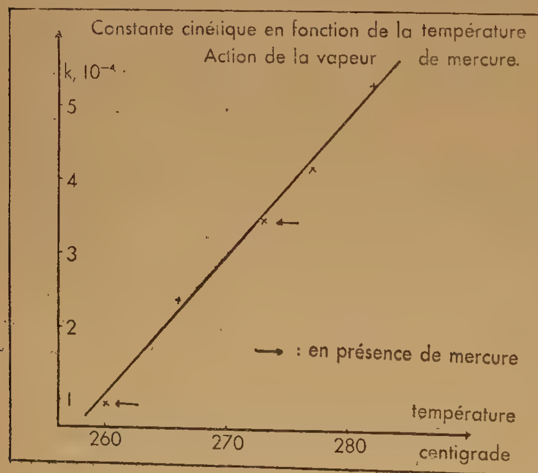


Fig. 5.

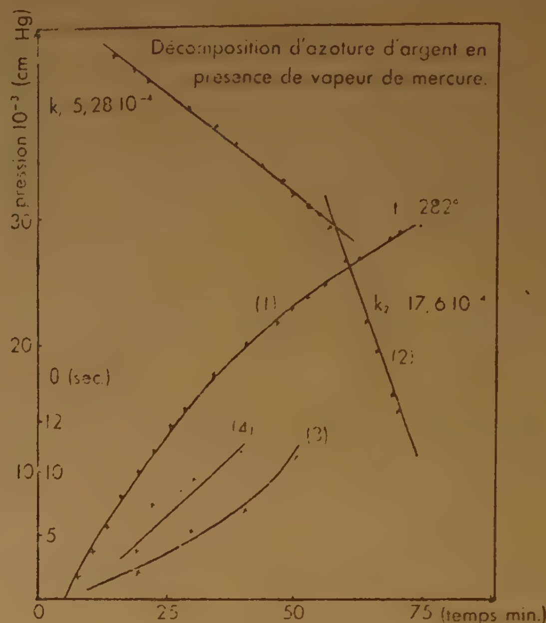


Fig. 6.

(1) : pression en fonction du temps.
(2) : calcul des constantes k.
(3) : vie moyenne par les fenêtres 1 et 2.
(4) : vie moyenne par les fenêtres 2 et 3.

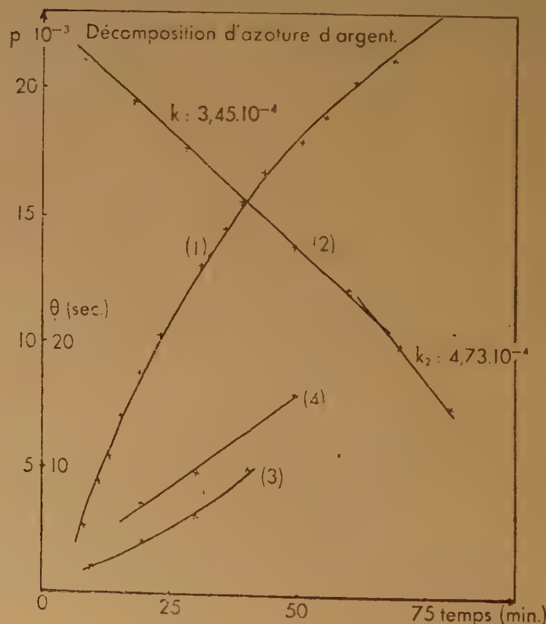


Fig. 7.

(1) : pression.
(2) : calcul des constantes k.
(3) : vie moyenne par les fenêtres 1 et 2.
(4) : vie moyenne par les fenêtres 2 et 3.
t : 275°

avec et sans mercure. On retrouve le changement de cinétique, à partir d'une certaine pression, déjà signalée par AUDUBERT. La vie moyenne apparente croît avec la pression ; il y a, d'autre part, un écart systématique entre les vies moyennes calculées à l'aide de deux paires de fenêtres ; ce résultat surprenant est probablement dû à un effet de paroi et fait l'objet d'une étude.

Il faut retenir de ces résultats que la présence de mercure :

a) ne modifie pas la cinétique de décomposition de l'azoture d'argent ;

b) ne modifie pas la vie moyenne apparente de l'azote actif.

Cette dernière conclusion n'est nullement en contradiction avec les expériences établissant l'excitation du mercure dans l'azote actif. La vie moyenne du mercure excité est certainement très inférieure à 0,01 seconde, et ne peut donc être décelée avec le montage utilisé.

TRANSFERT AVEC LE MERCURE.

1. *Etablissement qualitatif du transfert.*

La courbe de la figure 8 a été obtenue en condensant et en laissant ensuite évaporer la vapeur de

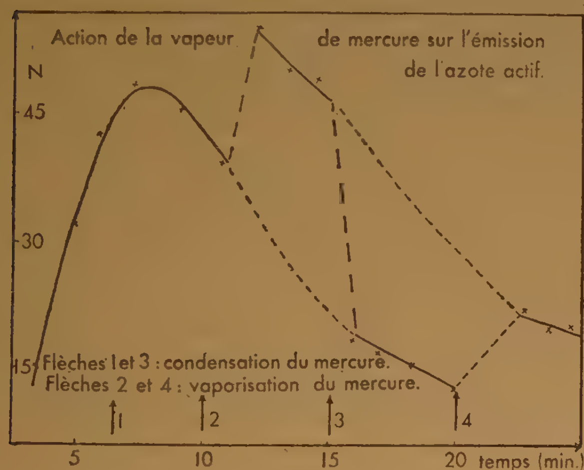


Fig. 8.

mercure venant des pompes et jauges, durant la décomposition thermique d'azoture d'argent. Cette opération a été répétée à deux reprises ; on voit que l'intensité de l'émission, compte tenu de la décroissance générale due à l'épuisement de l'azoture, passe par des maxima aux instants où l'appareil contient de la vapeur de mercure.

Remarquons tout de suite que cet effet ne peut s'expliquer par une variation de pression. L'application d'air liquide aux pièges ne peut que faire baisser la pression, ce qui, dans l'azote pur, devrait entraîner une augmentation de l'émission. La variation de pression due à la condensation du mercure est infime ; l'expérience a été réalisée sans entraînement et la pression a donc rapidement atteint 0,01 mm. ; la tension de vapeur du mercure à la température ambiante est de l'ordre de 0,001 mm. Cette pression est cependant très suffisante pour observer la raie de résonance du mercure à 2.537 Å ; on sait que cette raie est encore très intense à des pressions de l'ordre de 10^{-4} mm.

Il faut également remarquer que l'effet ci-dessus est sans rapport avec les constatations de DEBEAU [30] et de L. et R. HERMANN [31], qui ont signalé que l'émission de l'azote excité était beaucoup plus intense à basse température (ce qui correspondrait, d'après ces auteurs, à une recombinaison d'atomes). Dans le cas présent, la température ne change pas dans le tube à réaction, et l'effet observé est l'inverse de celui signalé par les auteurs ci-dessus.

L'augmentation d'émission en présence de mercure semble donc bien attribuable à un transfert d'excitation de l'azote au mercure.

2. *Etude quantitative.*

On a vu précédemment qu'il était légitime de comparer, dans les mêmes conditions de température et de pression, les émissions obtenues avec ou sans vapeur de mercure.

Les courbes de la figure 9 ont été établies par

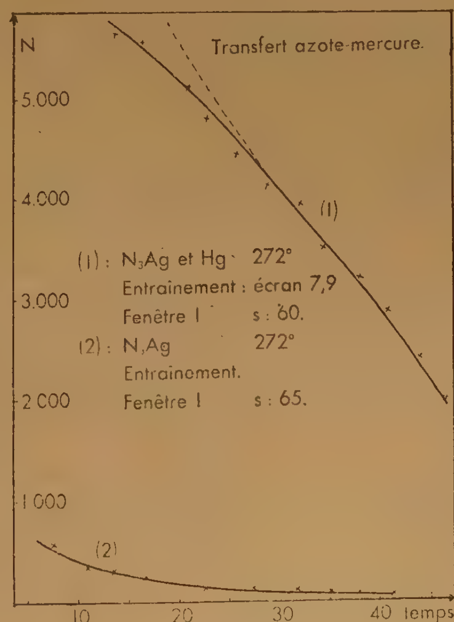


Fig. 9

observation latérale à la fenêtre 1, au cours d'expériences avec entraînement. La forme anormale du début de la courbe obtenue en présence de mercure est due au fait que la cellule était soumise au début de l'expérience à un rayonnement trop intense, l'écran réducteur de flux ayant une valeur trop faible ; la réponse du photocompteur n'est plus linéaire, et le nombre de décharges enregistrées est inférieur au nombre réel.

La comparaison de ces deux courbes montre que l'émission globale est environ 50 fois plus intense en présence du mercure. On obtient le même résultat par observation dans l'axe du tube (fig. 10) ; les

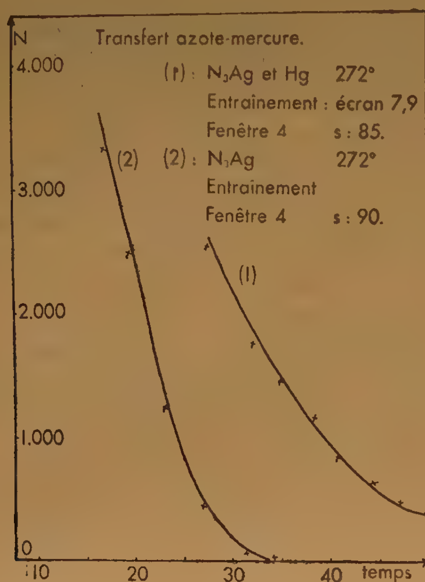


Fig. 10.

expériences étant faites avec entraînement, la pression reste très faible et la réabsorption est négligeable.

Il serait illusoire de vouloir préciser le rapport des intensités avec et sans mercure. On a vu que la sensibilité des compteurs varie rapidement avec la longueur d'onde, ce qui interdit de comparer des rayonnements de fréquences différentes. On peut seulement affirmer que la présence du mercure entraîne une grosse augmentation de l'émission.

L'étude spectrale qui suit établit que l'émission due au mercure a une longueur d'onde de 2.537 Å. La sensibilité des compteurs étant déjà très faible dans cette région, on peut affirmer que les chiffres donnés plus haut constituent une limite inférieure ; il s'agit d'un effet considérable. Le calcul du rendement de transfert exigerait la connaissance des intensités des bandes de courtes longueurs d'onde de l'azote actif.

3. *Étude spectroscopique.*

En raison de la variation rapide de l'émission en fonction du temps, il ne pouvait être question d'explorer le domaine spectral durant une expérience. Il fallait faire une série d'expériences, en se limitant à une longueur d'onde pour chacune.

Le monochromateur était disposé derrière la fenêtre visant l'axe du tube, l'expérience étant faite avec entraînement pour maintenir la pression à une valeur suffisamment faible. Pour obtenir une émission aussi intense que possible, j'ai opéré avec des quantités d'azoture plus importantes, 42 mg., et à 286°. Dans ces conditions, il fallait donner aux fentes du monochromateur une largeur de 1 mm. pour avoir à la sortie une émission suffisante ; les bandes repérées sont définies à ± 10 Å près dans cette région du spectre.

J'ai d'abord vérifié que les maxima d'émission derrière le monochromateur se produisaient bien sur les bandes précédemment reconnues par AUDUBERT, à 2.150, 2.300 et 2.400 Å dans l'azote actif ([32], [33]). J'ai ensuite fait une série d'expériences en suivant la variation de l'émission en fonction du temps sur chacune de ces bandes et à 2.537 Å. A chaque longueur d'onde, une expérience était faite en l'absence de mercure, une en présence de mercure, et une troisième était commencée en présence de mercure, le mercure étant condensé par les pièges à air liquide une fois le maximum d'émission dépassé. Cette technique avait pour but de comparer au cours d'une même expérience l'intensité de l'émission avec et sans mercure, en éliminant les risques d'erreur par variation de la sensibilité des compteurs ou de la vitesse de décomposition de l'azoture. Les expériences sans vapeur de mercure donnent des courbes identiques à celles obtenues par la méthode ci-dessus.

J'ai tracé, d'une part, les courbes de l'émission instantanée (nombre de décharges par minute) en fonction du temps, et, d'autre part, les courbes de l'émission globale en fonction du temps (nombre total de décharges à l'instant t à partir de l'instant 0). Des exemples sont donnés dans les figures 11 à 14. Il est possible de comparer entre elles les courbes d'émission globale en calculant la pente de la partie rectiligne ; pour tenir compte de la variation de sensibilité des photocompteurs en fonction de la longueur d'onde, la pente est calculée en unités arbitraires en prenant le quotient du nombre de décharges par minute dans la partie rectiligne de la courbe par le nombre total de décharges durant toute l'expérience.

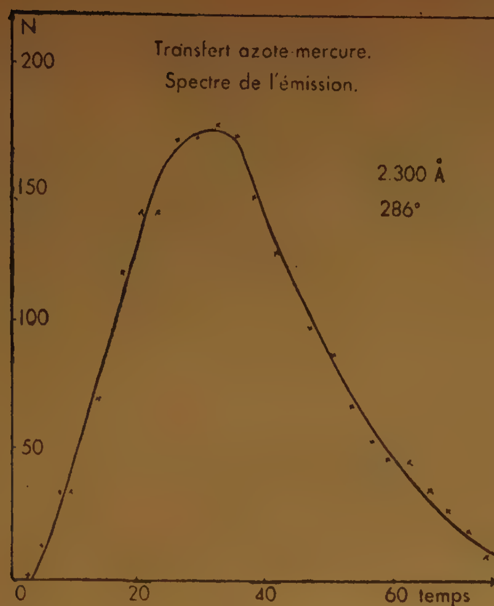


Fig. 11.

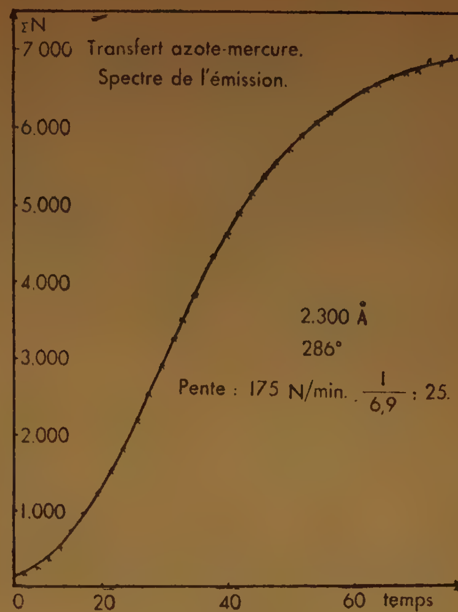


Fig. 12.

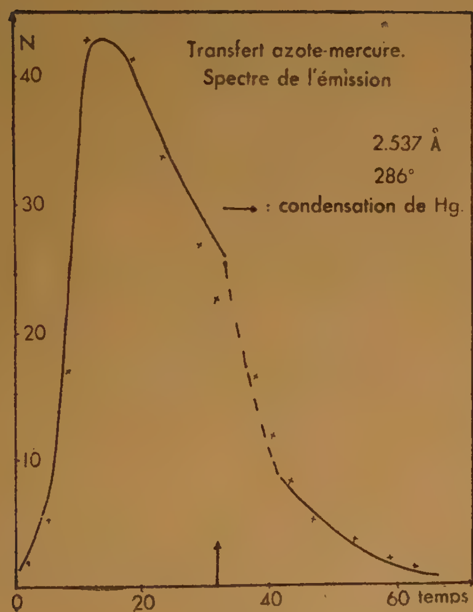


Fig. 13.

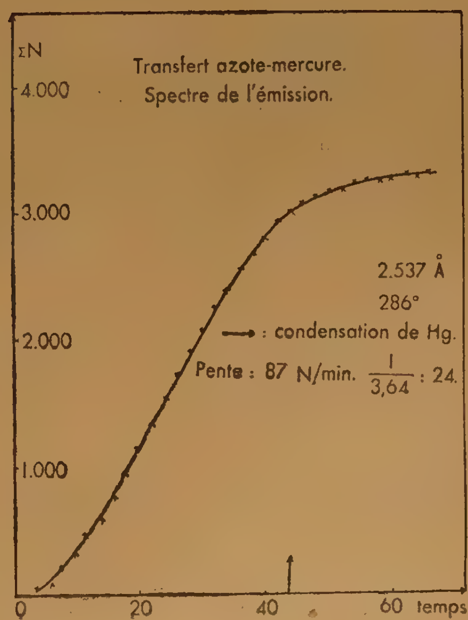


Fig. 14.

a) A 2.150, 2.300 et 2.400 Å, on n'obtient aucun effet en présence de mercure, et on retrouve très sensiblement les mêmes valeurs pour les pentes : 23, 25, 23. Ce dernier résultat n'est pas modifié non plus par la présence de mercure.

b) A 2.537 Å, en présence de mercure, l'allure des courbes est la même que dans les cas précédents, et la pente de la courbe d'émission globale conserve la même valeur : 24. Mais en condensant le mercure l'émission s'annule complètement. Il n'y a aucune émission décelable si les pièges sont mis en place dès le début de l'expérience.

Le mercure excité revient donc à son état normal par émission de sa raie de résonance. Sa présence dans l'appareil n'entraîne aucune modification, ni dans la répartition spectrale, ni dans les intensités des bandes de l'azote actif. Le fait que la pente de la courbe d'émission du mercure est la même que celles des différentes bandes de l'azote indique que le nombre d'atomes de mercure excités est directement proportionnel au nombre de molécules d'azote actif. En effet la pression du mercure ne varie pas durant l'expérience ; la seule variable en fonction du temps est la quantité d'azoture non décomposé, c'est-à-dire l'intensité de la radiation excitatrice.

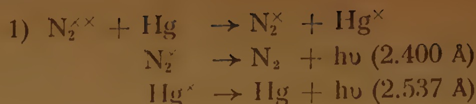
4. *Interprétation.*

Les résultats expérimentaux conduisent aux conclusions suivantes :

a) Le transfert ne peut avoir lieu dans le domaine spectral observé, entre 1.900 et 2.700 Å. Il est impossible d'expliquer dans cette hypothèse l'énorme accroissement de l'émission en présence de mercure ; un transfert avec faible changement de fréquence entraînerait une variation du nombre de photons, mais cette variation serait infime par rapport à l'effet observé. De plus, un transfert dans la région d'observation devrait entraîner une variation d'intensité dans la ou les bandes de l'azote participant au transfert.

b) Le transfert a donc lieu en dehors du domaine exploré ; ceci impose la région des longueurs d'onde plus courtes car il est impossible d'envisager une absorption cumulative avec un tel rendement.

On sait que les calculs de Victor Henri, à partir de spectres Raman et infra-rouges, attribuent à la molécule d'azoture une énergie de 250 kilocalories [27]. Des calculs théoriques récents indiquent que la molécule d'azoture doit donner naissance à de l'azote excité avec une bande d'émission autour de 1.600 Å. C'est à ces niveaux élevés que le transfert doit avoir lieu. Deux schémas semblent possibles :

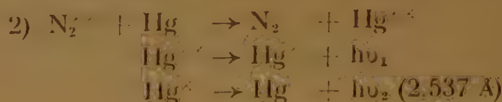


1) $N_2^{\times\times} + Hg \rightarrow N_2^{\times} + Hg^{\times}$

$N_2^{\times} \rightarrow N_2 + h\nu \ (2.400 \text{ Å})$

$Hg^{\times} \rightarrow Hg + h\nu \ (2.537 \text{ Å})$

Ce schéma ne correspond pas aux résultats expérimentaux. Il imposerait en effet une augmentation de l'émission due à l'azote (à moins de supposer l'apparition d'une nouvelle bande de l'azote vers 2.537 Å). D'autre part, la probabilité de transfert est infiniment plus faible s'il y a bipartition de l'énergie.



2) $N_2^{\times\times} + Hg \rightarrow N_2 + Hg^{\times\times}$

$Hg^{\times\times} \rightarrow Hg^{\times} + h\nu_1$

$Hg^{\times} \rightarrow Hg + h\nu_2 \ (2.537 \text{ Å})$

Dans ce cas, le transfert porte l'atome de mercure à un niveau d'excitation élevé. En retombant à son niveau fondamental le mercure passe normalement par son niveau de résonance, avec émission de la raie 2.537 Å. Cette hypothèse semble justifiée par tous les résultats expérimentaux. L'énorme émission du mercure pourrait s'expliquer par la grande intensité des bandes de courtes longueurs d'onde de l'azote actif.

c) Une explication supplémentaire de l'énorme émission du mercure est donnée par le résultat suivant : en présence d'azote, les atomes de mercure portés au niveau $6\,^3P_1$ sont amenés au niveau métastable 6^3P_0. Le schéma de la figure 15 a été donné par

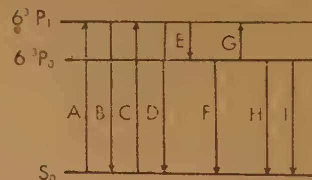


Fig. 15.

A : Absorption de la raie 2.537 Å.
B : Emission spontanée de la raie 2.537 Å.
C : Réabsorption de la raie 2.537 Å dans la vapeur de mercure.
D, E, F, G : Transitions des atomes de mercure provoquées par des collisions avec des molécules gazeuses.
H : Transitions de l'atome de mercure $6\,^3P_0$ indépendantes de la pression, probablement par formation de molécules Hg_2.
I : Diffusion sur les parois.

Duffendack et Owens [34]. D'autres auteurs ont signalé le même phénomène et donné des schémas très voisins de celui-ci ; tous indiquent que le nombre d'atomes portés à l'état métastable est très élevé en présence de molécules d'azote.

Les vies moyennes de ces deux niveaux ont été déterminées par différents auteurs, la moyenne des résultats donnant :

10^{-5} à 10^{-4} secondes pour le niveau $6\,^3P_1$.

10^{-3} à 10^{-2} secondes pour le niveau $6\,^3P_0$.

La différence d'énergie entre ces deux états est de 0,21 volts. L'énergie du premier quantum d'excitation de la molécule d'azote étant de 0,28 volts, on comprend que l'échange soit facile.

d) Le manque de données expérimentales dans l'ultra-violet lointain ne permet pas de préciser les conclusions ci-dessus. Mais l'étude des transferts d'énergie entre l'azote actif et d'autres vapeurs métalliques nous permettra d'obtenir des informations confirmant l'explication donnée dans le cas du mercure.

RÉFÉRENCES

(1) Franck et Cario. — *Z. f. Phys.*, 17, 202 (1923).
(2) H. Kalmann et F. London. — *Z. Physik. Chem.*, Abt B., 2, 207-43 (1929).
(3) Morse et Stueckelberg. — *Ann. d. Physik*, 9, 579 (1931).
(4) Klein et Rosseland. — *Z. f. Phys.*, 4, 46 (1921).
(5) G. Dupuy. — *Thèse*, Paris (1945).
(6) E. P. Lewis. — *Astrophys. J.*, 12, 8 (1900).
(7) R. J. Strutt. — *Proc. Roy. Soc.*, London, A 85, 219-29 (1911).
(8) R. J. Strutt et A. Fowler. — *Proc. Roy. Soc.*, London, A 86, 105-17 (1912).
(9) R. J. Strutt. — *Proc. Roy. Soc.*, London, A 88, 539 (1913).
(10) G. Cario et J. Kaplan. — *Z. Phys.*, 58, 769-80 (1929).
(11) G. Cario et U. Stille. — *Z. Phys.*, 107, 396-408 (1937).
(12) U. Stille. — *Z. Phys.*, 109, 491-502 (1938).
(13) J. H. Findley. — *Trans. Roy. Soc. Can.* (3), 22, 341-51 (1928).
(14) H. Hamada. — *Science Reports Tahoku Imp. Uni.*, First Ser., 25, 217-26 (1936).
(15) M. N. Saha et N. K. sur *Phil. Mag.*, 48, 421-8 (1924).
(16) Z. Bay et W. Steiner. — *Z. Physik. Chem. Abt. B.*, 9, 93-127 (1930).
(17) B. L. Snavely et L. A. Turner. — *Phys. Rev.*, 37, 1684 (1931).
(18) L. A. Turner. — *Phys. Rev.*, 52, 632-7 (1937).
(19) J. Kaplan. — *Phys. Rev.*, 55, III (1939).
(20) A. Luyckx. — *Proc. Roy. Soc.*, London, A 172, 492-501 (1939).
(21) A. Elliot. — *Proc. Roy. Soc.*, London A 174, 273 (1940).
(22) R. Audubert et Van Doormal. — *C. R.*, 196, 1883 (1933).
(23) R. Audubert. — *J. de Phys.*, 6, 451 (1951).
(24) R. Audubert. — *J. de Chim. Phys.*, 34, 405 (1937).
(25) R. Audubert et C. Racz. — *Bull. Soc. Chim.* 7, 907-14 (1940).
(26) R. Audubert et R. Ralea. — *C. R.*, 208, 983-5 (1939).
(27) V. Henri. — *C. R.*, 203, 67 (1936).
(28) J. Mattler. — *Thèse*, Paris (1946).
(29) S. Lormeau. — *C. R.*, 225, 865-7 (1947).
(30) D. E. Debeau. — *Phys. Rev.*, 62, 302 (1942).
(31) L. et R. Hermann. — *Nature*, 161, 1018-19 (1948).
(32) R. Audubert. — *C. R.*, 206, 748 (1938).
(33) R. Audubert et C. Racz. — *C. R.*, 208, 1810 (1939).
(34) O. S. Duffendack et J. S. Owens. — *Phys. Rev.*, 46, 417-24 (1934.)

TRANSFERTS D'ÉNERGIE DANS L'AZOTE ACTIF

II. — Transferts avec le cadmium, le zinc, le sodium, le potassium et l'antimoine

par M. A. FINKELSTEIN.

Manuscrit reçu le 11-10-51

RÉSUMÉ

L'azote actif peut exciter les vapeurs des éléments étudiés. Comme dans le cas du mercure, les transferts ont lieu par l'intermédiaire des niveaux de haute énergie de l'azote, on observe ensuite les raies de fluorescence des éléments étudiés. La répartition spectrale et les intensités de ces raies sont commandées par les durées de vie des états excités correspondant. Les résultats conduisent à prévoir une bande très intense de l'azote actif aux environs de 1.650 A, hypothèse en accord avec les calculs théoriques récents.

INTRODUCTION

On a vu que la vapeur de mercure s'excite dans l'azote actif et donne la raie de résonance du mercure à 2.537 Å (1). Les résultats expérimentaux, ainsi que diverses données théoriques sur l'azote actif, conduisent à penser que le transfert d'énergie a lieu dans le domaine des très courtes longueurs d'onde ultra-violettes, aux environs de 1.600 Å. L'appareillage existant ne permet pas d'atteindre expérimentalement ce domaine spectral, mais l'étude des transferts dans l'azote actif avec d'autres éléments va permettre de préciser les conclusions précédentes.

Le montage expérimental a déjà été décrit. Rappelons brièvement que l'azote actif est produit par thermolyse d'azoture d'argent (généralement 25 mg. d'azoture, décomposé à une température voisine de 270° C) ; cette méthode fournit de l'azote excité de façon parfaitement reproductible et ne met en jeu aucune excitation extérieure (optique ou électronique). L'élément étudié est volatilisé à la même température. La réaction a lieu sous vide poussé, soit en maintenant la pression à une valeur très faible par entraînement, à l'aide des pompes, des gaz produits, soit en laissant les gaz se détendre dans le volume de l'appareil.

La détection et la mesure du rayonnement ultra-violet se font à l'aide des photocompteurs ultra-violets dus à R. Audubert, dans le domaine compris entre 1.900 et 2.700 Å ; l'étude spectroscopique est rendue possible par l'interposition, entre l'appareil et le photocompteur, d'un monochromateur à optique de quartz. On suit en fonction du temps la variation d'intensité de l'émission, ainsi que la variation de la pression quand l'expérience a lieu sans entraînement.

Transferts avec le cadmium et le zinc.

1) *Décomposition d'azoture d'argent dans la vapeur de cadmium.* — 200 mg. de cadmium pur étaient disposés au fond du tube à réaction, à côté de l'azoture d'argent ; à la température de l'expérience, 272°, la tension de vapeur du cadmium est de 9.10^{-3} mm. de mercure ; on sait que les raies de cet élément sont facilement observables à la pression de 10^{-3} mm.

Les courbes de la figure 1, obtenues au cours d'une expérience sans entraînement, sont très voisines ; le cadmium paraît donc sans action. Les courbes de la figure 2, obtenues par décomposition avec entraînement, c'est-à-dire en maintenant constamment la pression à sa valeur la plus faible, sont en effet superposables. L'écart faible entre les courbes de la figure 1 doit probablement être attribué à la réabsorption dans la vapeur de cadmium.

Il n'y a donc pas d'émission due au cadmium dans le domaine spectral observé expérimentalement.

2) *Décomposition d'azoture de cadmium.* — La décomposition de cet azoture ne débute que vers 280°. J'ai pu observer une émission ultra-violette importante, de l'ordre de celle obtenue avec l'azoture d'argent, mais il a été impossible de mesurer son intensité, l'azoture de cadmium ayant explosé à 285°. Ce résultat établit cependant avec certitude que la vapeur de cadmium sous faible pression n'éteint pas l'émission de l'azote actif.

3) *Décomposition d'azoture d'argent dans la vapeur de zinc.* — La tension de vapeur du zinc est de 0,8. 10^{-4} mm. à 272°, pression suffisante pour observer

les raies de résonance de ce métal. Cependant, comme dans le cas du cadmium, les courbes obtenues par décomposition d'azoture d'argent dans la vapeur de zinc se superposent à celles que l'on obtient en l'absence de zinc. Il est impossible d'obtenir l'azoture de zinc à l'état pur cristallisé et d'observer directement sa décomposition.

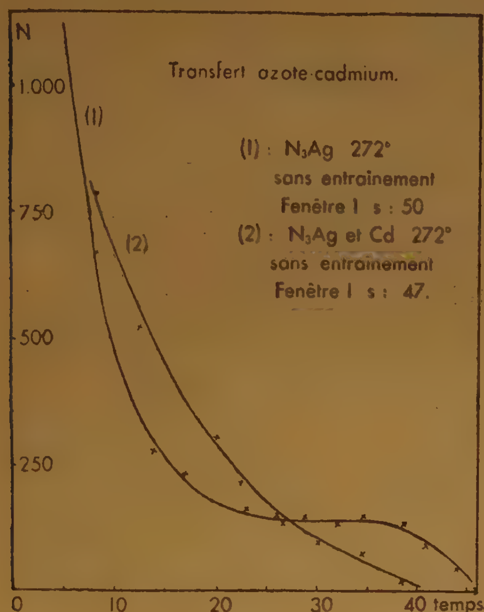


Fig. 1.

4) *Interprétation.* — Le tableau suivant (2) donne les longueurs d'onde, les transitions spectrales correspondantes, les vies moyennes mesurées, et les rapports calculés et mesurés des vies moyennes des premiers niveaux $^1P_1$ et $^3P_1$ pour le mercure, le cadmium et le zinc.

Le calcul du rapport des vies moyennes a été fait à partir de la formule théorique de PAULI-HOUSTON :

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{A_2}{A_1} = \frac{2}{9}\left(\frac{\Delta\nu}{\delta\nu}\right)^2\left(\frac{\nu_2}{\nu_1}\right)^4$$

τ_1 : vie moyenne du premier état $^1P_1$ d'un atome à deux électrons de valence.

τ_2 : vie moyenne du premier état $^3P_1$ d'un atome à deux électrons de valence.

$\Delta\nu$: différence de fréquence entre les niveaux $^3P_0$ et $^3P_2$.

$\delta\nu$: différence de fréquence entre le niveau $^1P_1$ et le centre de gravité des états ^3P (1/3 de la distance entre $^3P_0$ et $^3P_2$).

A_1 et A_2 : coefficients d'EINSTEIN liés aux probabilités de transition.

Métal	Transition	λ	τ	τ_1/τ_2 calculé	τ_1/τ_2 mesuré
Hg	$6\,^1S_0-6\,^3P_1$	2537	1.10^{-7}	$1,3.10^{-2}$	$1,2.10^{-2}$
Hg	$6\,^1S_0-6\,^1P_1$	1849	$1,3.10^{-9}$		
Cd	$5\,^1S_0-5\,^3P_1$	3261	$2,5.10^{-6}$	$9,4.10^{-4}$	$8,0.10^{-4}$
Cd	$5\,^1S_0-5\,^1P_1$	2288	$2,0.10^{-9}$		
Zn	$4\,^1S_0-4\,^3P_1$	3076	1.10^{-5}	$8,6.10^{-5}$	$6,7.10^{-5}$
Zn	$4\,^1S_0-4\,^1P_1$	2139	10^{-7}		

Ces données vont aider à expliquer les résultats expérimentaux ci-dessus. En effet, on n'observe pour le mercure que la raie de résonance 2.537 Å. La raie 1.849 Å, qui est aussi une raie de résonance du mercure, ne semble pas intervenir ; il est vrai qu'il n'est pas possible d'affirmer qu'elle n'est pas excitée, la sensibilité des photocompteurs étant très faible à cette longueur d'onde en raison de l'absorption du quartz.

Par contre, les raies de résonance 2.288 Å et 2.139 Å du cadmium et du zinc tombent dans le domaine de bonne sensibilité des compteurs. Ces deux raies n'apparaissent aucunement dans les expériences décrites. Elles correspondent aux transitions

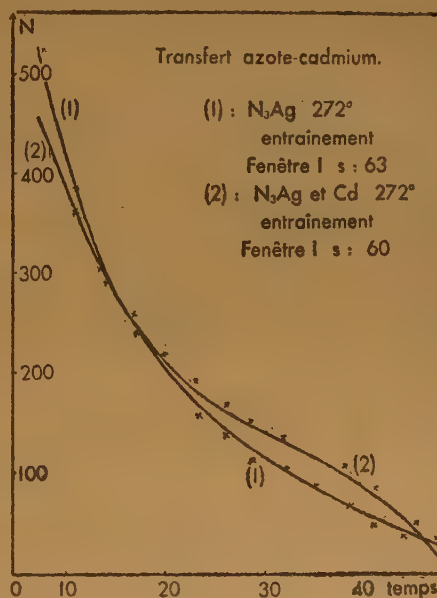


Fig. 2.

à partir des niveaux $^1P_1$ à très courtes vies moyennes. Il est très probable que les raies correspondant aux niveaux $^3P_1$ à 3.261 et 3.076 Å sont excitées dans l'azote actif ; elles sont malheureusement en dehors

du domaine de sensibilité des compteurs utilisés, et, il n'a pas été possible de les observer expérimentalement.

On peut imaginer pour le cadmium et pour le zinc un mécanisme de transfert analogue à celui proposé pour le mercure : excitation des vapeurs métalliques par les niveaux élevés de l'azote actif, et réémission de fluorescence sur les raies de résonance à longue vie. Bien que partiellement hypothétique, cette interprétation est en accord avec les résultats expérimentaux classiques pour les phénomènes de fluorescence, et en particulier avec les résultats de Okubo et Hamada (3). Ces deux auteurs ont observé les raies correspondant aux niveaux $^3P_1$ du cadmium et du zinc excités dans la postluminescence de l'azote activé électroniquement. Cette explication met nettement en évidence l'importance de la durée de vie des états excités, durée de vie qui détermine le nombre d'atomes portés à un niveau donné. C'est cette vie qui est le facteur déterminant de l'intensité des raies de fluorescence.

Il faut ajouter que, comme dans le cas du mercure, la présence de molécules neutres d'azote amène les atomes de cadmium excités au niveau 5 $^3P_1$ au niveau métastable 5 $^3P_0$ (4, 5, 6,). Pour le cadmium, la différence d'énergie entre les deux niveaux n'est que de 0,07 volts, l'échange est donc encore plus aisé que pour le mercure. Ce phénomène parasite ne peut que contribuer à augmenter l'intensité de la raie 3.261 Å.

Le zinc présente, semble-t-il, un phénomène analogue de niveau métastable à 4 $^3P_0$, mais les données expérimentales concernant ce métal ne sont pas certaines.

On peut tirer de tous ces faits les conclusions suivantes :

a) Les vapeurs de cadmium et de zinc à basse pression n'ont pratiquement pas d'effet d'extinction sur les bandes de l'azote actif de la région 1.900 à 2.700 Å.

b) Les raies de résonance de ces métaux situées dans le domaine ultra-violet observé expérimentalement ne sont pas excitées avec une intensité suffisante pour être décelées par les photocompteurs.

c) Il est très probable que les raies 3.261 et 3.076 Å sont excitées, ainsi qu'en témoignent les résultats expérimentaux de différents auteurs.

Transferts avec le sodium et le potassium.

1) *Décomposition d'azoture de sodium.* — La thermolyse de l'azoture de sodium sous vide ne s'accompagne d'aucune émission ultra-violette, que l'expérience soit faite sans entraînement ou avec l'entraînement limité réalisé dans l'appareil. Ce résultat a déjà été signalé par Audubert et Mattler (7) qui ont remarqué qu'à la pression atmosphérique l'émission réapparaît si l'on entraîne par un fort courant d'azote les germes de sodium.

2) *Décomposition d'azoture d'argent dans la vapeur de sodium.* — La tension de vapeur du sodium est de 0,01 mm. à 272°. Dans ces conditions, il y a activation de la vapeur de sodium par les molécules d'azote actif.

Les courbes de la figure 3, correspondant à des expériences réalisées sans entraînement, montrent que l'émission est environ quatre fois plus intense en présence de vapeur de sodium, l'aspect des courbes étant remarquablement semblable. Les courbes de la figure 4, correspondant à des expériences avec entraînement, font apparaître une émission douze fois plus intense en présence de sodium.

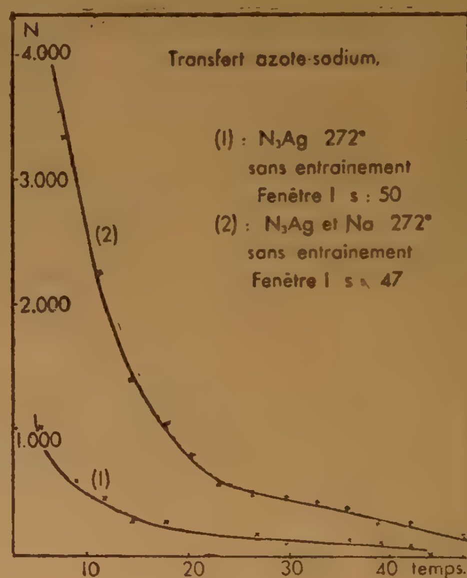


Fig. 3.

L'activation du sodium est donc certaine, mais l'émission n'est pas assez intense pour faire l'étude spectroscopique. On peut énoncer les conclusions suivantes :

a) La pression partielle de la vapeur de sodium joue un rôle capital. Pour de fortes concentrations en sodium (cas de la décomposition de l'azoture de sodium, que l'on doit porter à plus de 300° pour avoir une vitesse de réaction suffisante), il y a un phénomène d'inhibition ; l'extinction ne se produit cependant pas en phase solide puisqu'un courant gazeux entraînant le sodium vaporisé permet de retrouver l'émission.

b) Le sodium peut s'exciter dans l'azote actif. Ce phénomène a déjà été signalé par OKUBO et HAMADA [8] qui ont décelé le doublet jaune et la raie 3.302 Å.

c) La différence entre les rapports d'intensité observés avec et sans entraînement est très probablement due à la réabsorption du rayonnement par la vapeur métallique quand celle-ci atteint une densité suffisante.

D'autre part, une fraction importante doit se trouver à l'état moléculaire Na_2 quand la pression dépasse 0,01 mm. On sait en effet, à la suite de mesures précises de tensions de vapeur, que la vapeur de sodium est en grande partie à l'état moléculaire pour des pressions de cet ordre. Les bandes d'absorption ultra-violettes des molécules de sodium jouent alors un rôle prépondérant [9]. On n'observe qu'une certaine fraction de l'émission totale, l'absorption du sodium masquant une partie des raies du sodium et des bandes de l'azote excité.

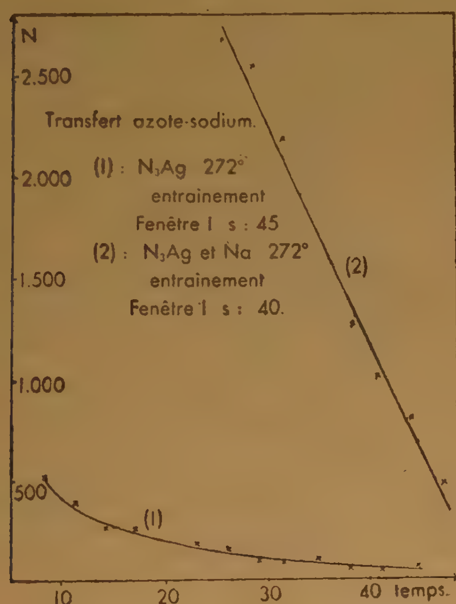


Fig. 4.

C'est ce qui explique la différence de 1 à 3 dans les intensités d'émission obtenues avec et sans entraînement. En maintenant la pression à la valeur la plus basse possible (environ 10^{-4} mm.), la vaporisation du sodium n'est pas assez rapide pour donner dans le tube à réaction la tension de vapeur correspondant à la température des expériences ; la réabsorption est alors beaucoup plus faible, et l'intensité de fluorescence tend vers sa valeur réelle. De plus, la vapeur est alors presque entièrement monoatomique.

3) *Décomposition d'azoture de potassium.* — Comme dans le cas du sodium, il n'y a aucune émission par décomposition sous vide, mais on retrouve l'émission à la pression atmosphérique sous fort courant d'azote.

4) *Décomposition d'azoture d'argent dans la vapeur de potassium.* — A la température des expériences, la tension de vapeur du potassium est voisine de 0,1 mm. Dans ces conditions, la réabsorption est considérable, même avec entraînement. Je n'ai observé que des émissions d'intensités inférieures à celle de l'émission de l'azoture d'argent seul. On peut seulement dire que la présence de vapeur de potassium n'éteint pas les bandes de l'azote actif ; il n'est pas possible de déterminer si le potassium est activé.

5) *Conclusions.*

a) Les azotures des métaux alcalins ne donnent aucune émission par décomposition sous vide. En opérant à la pression atmosphérique avec courant d'azote, on retrouve l'émission habituelle de l'azote actif. Il s'agit d'un phénomène d'absorption par la vapeur de sodium.

b) La vapeur de sodium est excitée par l'azote actif à condition d'opérer à pression suffisamment basse pour limiter la réabsorption du rayonnement et la formation de molécules de sodium. Comme dans tous les cas précédents, le transfert ne peut s'effectuer que par l'intermédiaire des niveaux de grande énergie, et c'est le rayonnement de fluorescence que l'on observe.

c) Les résultats expérimentaux ne permettent pas de déterminer si la vapeur de potassium est excitée par l'azote actif. Ce transfert est cependant très probable et correspondrait aux observations de STRUTT [10], qui a décelé des raies visibles du potassium dans la postluminescence d'une décharge dans l'azote.

TRANSFERT AVEC L'ANTIMOINE.

1) *Résultats expérimentaux.* — La tension de vapeur de l'antimoine à 272° est inférieure à 10^{-4} mm. Cependant, en utilisant 210 mg. d'antimoine en poudre, l'émission de l'azote actif est presque entièrement éteinte au cours d'expériences faites avec entraînement (on n'observe que le 1/100e environ de l'émission habituelle).

Ce résultat est surprenant, car on imagine mal que l'absorption de l'antimoine puisse être suffisante dans les conditions ci-dessus pour éteindre complètement l'émission due aux bandes de l'azote. D'autre

part, aucun des résultats précédents n'avait laissé supposer la possibilité d'un phénomène d'extinction distinct de la réabsorption.

Pour résoudre cette difficulté, j'ai repris les expériences précédentes en réduisant considérablement la masse d'antimoine utilisée, de façon à diminuer la pression partielle de la vapeur de cet élément. En opérant avec 2 mg. d'antimoine seulement, l'émission est environ trois fois plus intense que pour l'azote actif seul (fig. 5). On retrouve donc un phénomène d'excitation avec réémission de fluorescence.

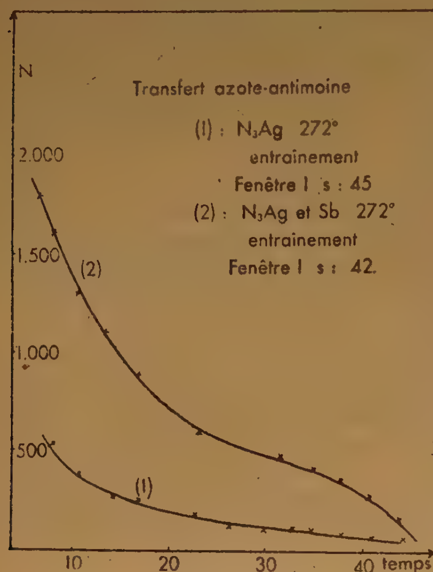


Fig. 5.

2) *Interprétation.* — Le spectre de l'antimoine dans le domaine ultra-violet considéré est constitué des raies principales suivantes :

2.068	$^4S_{3/2}$ — $^4P_{5/2}$
2.176	$^4S_{3/2}$ — $^4P_{3/2}$
2.311	$^4S_{3/2}$ — $^4P_{1/2}$
2.598	$^2D_{5/2}$ — $^4P_{5/2}$

Les raies 2.068 et 2.176 Å sont des raies de résonance à fort renversement. De plus, on sait que l'antimoine a une forte tendance à donner des molécules Sb_2 à l'état gazeux ; le spectre d'absorption moléculaire présente de nombreuses bandes dans l'ultra-violet. C'est pour cette raison que les expériences de Terenin [11] ont été réalisées en surchauffant à 1.100° de la vapeur d'antimoine dont la pression était commandée par un four dont la température variait entre 200 et 350° ; cette technique avait précisément pour but d'empêcher la formation de molécules.

Ces propriétés de l'antimoine expliquent les résultats apparemment anormaux obtenus par les différents auteurs qui ont étudié la fluorescence de cet élément, et en particulier les résultats de Loria [12].

Les résultats expérimentaux ci-dessus permettent de dire que l'antimoine est excitée par les niveaux élevés de l'azote actif et donne ensuite une fluorescence ultra-violette dans la région 1.900-2.700 Å, ceci à condition d'opérer avec de la vapeur d'antimoine sous très faible pression. Une pression partielle de 10^{-4} mm. suffit pour que la réabsorption devienne prépondérante.

Début d'interprétation théorique et conclusions.

1) *Section efficace et résonance.* — Les théories concernant les phénomènes de transfert sont maintenant classiques et de nombreuses expériences ont vérifié leurs conclusions.

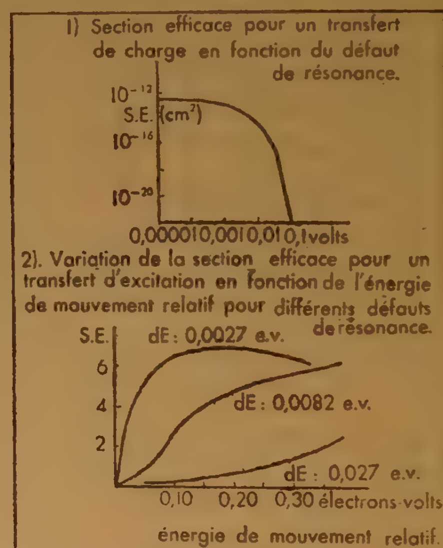


Fig. 6.

La probabilité de transfert est maximum au moment de la résonance et décroît rapidement en fonction de la différence d'énergie entre les deux états participant au transfert (s'il y a ionisation, la condition de résonance n'est évidemment plus rigoureuse). Les courbes de la figure 6 sont extraites d'un article théorique de Stueckelberg [13]. La première donne la section efficace en fonction du défaut de résonance pour un transfert de charge entre deux atomes ; on voit que la section efficace varie assez lentement au proche voisinage de la réso-

nance, puis décroît rapidement. La seconde courbe donne la section efficace dans le cas d'un transfert d'excitation en fonction de l'énergie cinétique relative des particules, ceci pour différentes valeurs du défaut de résonance, au voisinage de la résonance. Elle met en évidence l'apport de l'énergie cinétique à la probabilité de transfert, apport d'autant plus important que la résonance est moins stricte.

Enfin, il ne faut pas oublier que toutes ces conséquences ne sont pleinement valables que pour des échanges correspondant à des transitions optiques permises pour les systèmes considérés, c'est-à-dire respectant les conditions de spin et de moment.

2) *Niveaux de grandes énergies de l'azote actif.* — Les calculs théoriques de Victor HENRI attribuent au groupement N_3^- une énergie de 250 kilocalories, laissant prévoir des bandes d'émission dans l'ultra-violet lointain. Les données expérimentales de MAC-LENNAN, PINEDY et ANDERSON [14], MITRA [15], et RAYLEIGH [16] montrent que l'azote actif peut céder une énergie maximum de 9,45 électrons-volts ; cette valeur correspond à une longueur d'onde de 1.300 Å. Il y a de fortes raisons de penser que l'azote libéré par thermolyse d'azotures est identique à l'azote actif étudié par ces auteurs. Des travaux théoriques récents de A. BONNEMAY et DAUDEL confirment les résultats ci-dessus, et laissent prévoir, par des calculs basés sur la mécanique ondulatoire, une bande d'émission aux environs de 1.600 Å, à ± 100 Å près, pour le premier état d'excitation de l'azote actif.

L'existence des niveaux de grandes énergies est également confirmée par tous les résultats expérimentaux exposés dans le présent travail. Aucune autre hypothèse ne pourrait en effet justifier les énormes énergies libérées dans le domaine 1.900 à 2.700 Å lors de l'introduction de vapeurs métalliques dans l'azote actif.

3) *Probabilité de transferts à ces niveaux.* — L'étude des données spectroscopiques semble indiquer une possibilité de transferts aux environs de 1.650 Å ; on connaît en effet les lignes intenses suivantes :

1.650 Å pour le mercure,
1.629 Å pour le cadmium,
1.652 Å pour le zinc,
1.659 Å pour le sodium,
1.669 Å pour le potassium,
1.585 et 1.712 Å pour l'antimoine.

D'autre part, il y a une raie intense de l'azote à 1.657 Å, mais on ne sait pas exactement à quel état de cet élément elle correspond.

Si l'on admet l'hypothèse de bandes d'émission de l'azote actif aux environs de 1.650 Å, on voit que les différences d'énergie avec les niveaux voisins des éléments étudiés sont assez faibles pour justifier un transfert vers cette longueur d'onde. Cette hypothèse semble donc assez bien justifiée par les résultats expérimentaux ; cependant, dans le cas de l'antimoine, les raies semblent trop éloignées de la valeur proposée pour que ce mécanisme puisse s'appliquer, même en faisant intervenir l'énergie thermique.

Il n'a pas été possible d'étudier expérimentalement les phénomènes ayant lieu dans l'ultra-violet lointain ; d'autre part, en raison de la très faible intensité des rayonnements observés, l'étude spectroscopique était généralement irréalisable. Dans ces conditions, il est impossible de déterminer avec certitude le mécanisme du transfert. On peut cependant énoncer les conclusions suivantes :

a) Les résultats expérimentaux imposent l'hypothèse d'un transfert au niveau des grandes énergies de la molécule d'azote excité.

b) Les différentes données ci-dessus semblent indiquer la présence d'une bande d'émission de l'azote actif au voisinage de 1.650 Å.

c) L'intensité énorme des bandes de fluorescence observées à l'aide des photocompteurs conduit à penser que les bandes de l'azote actif situées dans l'ultra-violet lointain sont considérablement plus intenses que les bandes observées dans la région de sensibilité des photocompteurs. Ceci revient à dire que la courbe représentant le nombre de molécules d'azote excitées aux différents niveaux possibles présenterait un maximum pour les niveaux de grandes énergies. Cette hypothèse est parfaitement compatible avec les données actuelles sur la structure de l'azote actif. Il faudrait évidemment connaître avec précision les positions et intensités de ces bandes pour déterminer les rendements de transfert et de fluorescence.

4) *Essai de calcul grossier du rendement.* — On peut tenter de fixer une limite inférieure au rendement énergétique du processus de transfert et de fluorescence par le calcul très approximatif suivant.

En admettant la valeur de 250 kilocalories pour l'énergie libérée par la rupture d'une molécule d'azoture, on obtient par décomposition thermique de 25 mg. d'azoture d'argent une énergie disponible de 41,6 calories, soit très sensiblement 2.10^9 ergs. L'énergie d'un photon de 1.650 Å, exprimée en ergs est de :

$$h = \frac{6,6 . 10^{-27} . 3 . 10^{10}}{1.650 . 10^{-8}} = 1,2 . 10^{-11} \text{ ergs}$$

Supposons que toute l'énergie de l'azoture soit transformée en rayonnement de 1.650 Å de longueur d'onde ; en réalité, seule une fraction inconnue, mais probablement faible, de cette énergie, donne des

photons de 1.650 Å. Nous obtiendrons donc une limite inférieure du rendement.

Les 25 mg. d'azoture d'argent donneraient dans l'hypothèse ci-dessus :

$2.\ 10^9 / 1,2.\ 10^{-11}$, soit $1,7.\ 10^{20}$ photons de 1.650.

En décomposant cette quantité d'azoture en présence de vapeur de mercure, on enregistre dans un angle solide correspondant au 1/450e de l'émission totale, un rayonnement donnant 67.000 décharges du photocompteur durant la totalité de l'expérience. On a montré précédemment (1) que l'émission du mercure représente environ les 49/50 de l'émission globale, et que cette émission a une longueur d'onde de 2.537 Å. La sensibilité absolue de la cellule utilisée au cours de l'expérience considérée était d'une décharge pour 10.000 photons de 2.300 Å; à 2.537 Å, la sensibilité est environ 20 fois plus faible. Le nombre total de photons émis est donc de :

$$67.000\ .\ 49/50\ .\ 10.000\ .\ 20\ .\ 450$$

soit $5,8\ .10^{12}$ photons de 2.537 Å.

Si l'on admet l'interprétation du transfert à 1.650 Å avec rayonnement de fluorescence à 2.537 Å, le rendement global a pour valeur :

$$\frac{5,8\ .\ 10^{12}}{1,7\ .\ 10^{20}} \text{ soit } 3,5\ .\ 10^{-8}.$$

Ce chiffre représente le produit du rendement de transfert par le rendement de fluorescence. Les différentes hypothèses faites en cours de calcul montrent que la valeur obtenue est la limite inférieure du rendement. Le nombre et la nature de ces hypothèses interdisent d'accorder trop de crédit au résultat trouvé ; on peut seulement remarquer que le rendement ainsi calculé dans les hypothèses les plus défavorables est très élevé pour des processus de ce genre. Ce résultat tend à confirmer le mécanisme proposé : transfert par résonance (la résonance étant assez stricte pour avoir une grande section efficace), et réémission de fluorescence de la vapeur excitée à un niveau élevé.

5) *Fluorescence et durée de vie des états excités.* — On vient de voir que les vapeurs métalliques sont portées dans l'azote actif à un haut degré d'excitation. Le rayonnement observé à l'aide des photocompteurs correspond à une réémission de fluorescence, les atomes retombant à leur niveau fondamental par l'intermédiaire des niveaux les plus importants, et particulièrement des niveaux de résonance. Les intensités relatives des différentes raies de fluorescence seront liées aux probabilités de transition de ces niveaux ; on sait que la vie moyenne d'un état excité est l'inverse de la somme des différentes probabilités de transition à partir de cet état.

Les expériences décrites confirment l'importance de la vie moyenne des états excités dans les phénomènes de transfert et de fluorescence. Si la proximité de la résonance détermine principalement la probabilité de transfert d'excitation, ce sont les vies moyennes des différents niveaux de réémission possibles qui commanderont la répartition de l'intensité de fluorescence entre ces différents niveaux. Il faut bien entendu tenir compte dans tous ces phénomènes des possibilités d'interaction entre la vapeur métallique et les gaz présents (états métastables), et respecter les conditions habituelles de spin et de moment.

6) *Conclusion.* — L'utilisation de photocompteurs à très haute sensibilité a permis de mettre en évidence les raies de fluorescence de divers éléments excités par un processus purement chimique ; aucune excitation extérieure n'a été nécessaire, optique ou électronique. Les résultats obtenus rentrent dans le cadre de nos connaissances sur les phénomènes de transfert et de fluorescence, et sont en bon accord avec les données les plus récentes concernant l'azote actif. Ils permettent de prédire que l'azote actif possède des bandes ultra-violettes au voisinage de 1.650 Å, et que les intensités de ces bandes de grande énergie sont très supérieures à celles des bandes observées dans le domaine spectral accessible. Enfin, le rendement des processus de transfert d'excitation et de fluorescence est remarquablement élevé pour des phénomènes de ce genre.

Il reste à améliorer les techniques expérimentales dont nous disposons pour pouvoir préciser et rendre quantitatifs les résultats ci-dessus. L'étude dans l'ultra-violet de SCHUMANN permettrait de préciser la répartition et les intensités des bandes d'émission dans ce domaine ; elle sera peut-être réalisable en remplaçant les fenêtres de quartz par des fluorures ayant une transmission acceptable dans ce domaine. Des photocompteurs pour le visible et le proche ultra-violet, ayant une sensibilité comparable à celle des photocompteurs à iodure de cuivre, permettraient certainement de découvrir de nouvelles raies de fluorescence. L'étude spectroscopique complète de tous les rayonnements de fluorescence permettrait évidemment de résoudre tous les problèmes, mais elle nécessiterait des compteurs cent fois plus sensibles que les meilleurs dont nous disposons.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie de la Sorbonne, sous la direction de M. le Professeur AUDUBERT. Je le prie de trouver ici l'expression de ma bien vive gratitude pour l'intérêt qu'il a continuellement porté à ces recherches et le soin avec lequel il m'a guidé dans ce travail.

Je tiens à remercier également le Centre National de la Recherche Scientifique, dont l'aide financière m'a permis de poursuivre ces recherches.

RÉFÉRENCES

(1) Articles précédent.

(2) A. C. Mitchell et M. W. Zemansky. — *Resonance Radiation and excited atoms* (1934).

(3) J. Okubo et H. Hamada. — *Phil. Mag.* (7), 5, 372 (1928).

(4) J. R. Bates. — *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 14, 849 (1928).

(5) P. Bender. — *Phys. Rev.*, 36, 1535 (1930).

(6) H. C. Lipson et A. C. Mitchell. — *Phys. Rev.*, 47, 807 (1935).

(7) R. Audubert et J. Mattler. — *C. R.*, 206, 1639 (1938).

(8) J. Okubo et H. Hamada. — *Phil. Mag.* (7), 7, 729-36 (1929).

(9) R. W. Pearce et S. P. Srinha. — *Nature*, 160, 159 (1947).

(10) R. J. Strutt et A. Fowler. — *Proc. Roy. Soc.*, London, A 86, 105-107 (1912).

(11) Terenin. — *Z. f. Phys.*, 31, 26 (1925).

(12) S. Loria. — *Phys. Rev.*, 26, 573 (1925).

(13) Stueckelberg. — *Helv. Phys. Acta*, 5, 370 (1932).

(14) J. C. Mac Lennan, R. Pinedy et J. M. Anderson. — *Nature*, 121, 537-8 (1928).

(15) S. K. Mitra. — *Nature*, 154, 831 (1944).

(16) Rayleigh. — *Proc. Roy. Soc.*, London, A 176, 1-27 (1940).

CINÉTIQUE DE LA DÉCOLORATION DE VERRES COLORÉS PAR IRRADIATION DANS LA PILE DE CHATILLON

par GUY MAYER et JULES GUÉRON
(Commissariat à l'Énergie Atomique, Service de Chimie Physique)

Manuscrit reçu le 3-1-52

RÉSUMÉ

Des échantillons de verre et de silice ont été colorés par irradiation dans la pile de CHATILLON. Les spectres d'absorption des échantillons irradiés ont été étudiés entre 200 et 2.000 mμ.

En les illuminant et en les réchauffant, on a cherché à analyser leurs spectres en bandes relatives à des centres de différentes espèces et on a étudié la cinétique de disparition de ces centres.

En s'aidant des théories relatives aux halogénures alcalins, on a cherché à interpréter les valeurs numériques obtenues pour les vitesses absolues de réaction, les énergies expérimentales d'activation et les ordres de réaction.

Depuis la découverte du radium et sa mise en flacons, depuis la fabrication de tubes à rayons X en verre, on a maintes fois signalé les colorations produites par les différents rayonnements de grande énergie dans le verre et la silice [1]. Des effets analogues se produisent par irradiation dans la pile.

Ces colorations disparaissent par chauffage et nous nous sommes proposés d'étudier en détail cette disparition. Le présent mémoire contient les premiers résultats de cette étude qui se poursuit.

Méthodes expérimentales.

Les échantillons étaient réchauffés dans un bain d'huile dont la température était maintenue constante à ± 2° C.

Les spectres d'absorption étaient mesurés à la température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre BECKMAN à optique de quartz, utilisable entre 200 et 2.000 m μ.

Les principales causes d'erreur, inhérentes à l'appareillage dont nous disposions jusqu'ici, sont les suivantes :

1°) Les échantillons étudiés n'étaient pas parfaitement homogènes. A l'intérieur d'un échantillon de verre de 2 cm² de surface et 2 mm d'épaisseur, l'indice d'absorption variait de ± 2 % suivant les plages examinées. Pour les échantillons de silice, de dimensions analogues, cette variation allait jusqu'à 5 %. Les fluctuations sont particulièrement importantes dans le domaine des courtes longueurs d'onde. Après chaque période de réchauffage, malgré les précautions prises, on ne replace pas l'échantillon exactement dans la même position par rapport au faisceau lumineux du photomètre. Aussi, bien que le BECKMAN permette des mesures d'absorption à 5 ‰ près, l'usage que nous faisons de ces chiffres (calcul de la vitesse de réaction à l'aide de couples de mesures) nous interdit de leur attribuer une erreur relative inférieure à 1 % dans le cas du verre et 3 % dans le cas de la silice.

2°) Le temps passé dans le bain d'huile est évidemment supérieur au temps durant lequel l'échantillon a réellement la température de l'huile. L'erreur relative sur ce temps est d'environ 5 % dans le cas d'un réchauffage de trente minutes à 100°. Elle est plus importante pour les températures plus hautes et les durées plus courtes. Pour avoir une bonne précision, nous avons fait des expériences de longue durée, parfois de plusieurs jours.

Cinétique chimique.

1°) Cas où l'absorption n'est due qu'à une seule espèce de centres colorants.

L'indice d'absorption est proportionnel au nombre de centres par cm³ :

$$\alpha_\lambda = C_\lambda \, n$$

C_λ est une constante ne dépendant que de la longueur d'onde λ.

Ainsi :

$$\frac{d\,\alpha_\lambda}{dt} = C_\lambda \frac{dn}{dt}$$

L'énergie expérimentale d'activation W_{exp} s'obtient indépendamment de toute hypothèse sur l'ordre de la réaction en comparant les temps t nécessaires à faire tomber l'absorption d'une même valeur ini-

tiale à une même valeur finale à différentes températures T :

$$t_1 e^{-W/kT_1} = t_2 e^{-W/kT_2} = \ldots.$$

Pour avoir l'ordre de la réaction, on trace les graphiques $\log \alpha = f(t)$ et $1/\alpha = f(t)$. La première ou la seconde de ces courbes est une droite suivant que la réaction est d'ordre 1 ou 2 (*). De la pente de cette droite, on déduit le coefficient k qui intervient dans l'équation cinétique :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\,\alpha^n$$

On trace ensuite le graphique $\log k = f\left(\frac{1}{T}\right)$; cette courbe doit être une droite. Sa pente permet une deuxième estimation de W_{exp} :

$$\frac{d\,(\log_e k)}{dt} = \frac{-W}{R\,T^2}$$

2°) Cas où l'absorption est due à plusieurs espèces de centres.

C'est le cas général dans le verre et la silice. On cherche à se placer dans des conditions de températures telles qu'une seule espèce de centres disparaisse ; si ce n'est pas possible, cela indique que les diverses bandes disparaissent dans le même phénomène, ou que leur disparition met en jeu des énergies d'activation de même ordre de grandeur.

A) *Etude du verre.*

Les échantillons irradiés sont des porte-objets de microscope. Le verre a pour composition : SiO_2, 60 % ; Na_2O, 22 % ; CaO, 15 %, le reste étant du fer et du plomb. La figure 1 donne l'absorption du verre avant irradiation. La figure 2 donne le surcroît d'absorption dû à l'irradiation dans la pile.

Les vitesses de décoloration ont été étudiées dans un domaine de température allant de 17° à 123°. La figure 3 montre le spectre d'absorption global des centres qui disparaissent avec une vitesse mesurable dans ce domaine de températures. La forme de ces spectres suggère l'existence de trois espèces de centres conduisant respectivement à des maxima locaux d'absorption à 340 mμ, 420 mμ, 650 mμ. Il est remarquable que ces spectres aient une même forme quelle que soit la température de réchauffage à laquelle on les obtient (dans le domaine défini plus haut entre 17° et 123°). Cela signifie, d'après la remarque faite plus haut, que l'énergie d'activation du phénomène qui préside à leur disparition est sensiblement la même. Deux interprétations sont particulièrement vraisemblables :

1°) Ils s'annihilent par interaction.

2°) C'est un phénomène de diffusion des ions métalliques qui commande leur disparition. On sait en effet [2] que les énergies d'activation de diffusion des ions Na et Ca dans les verres sont sensiblement égales.

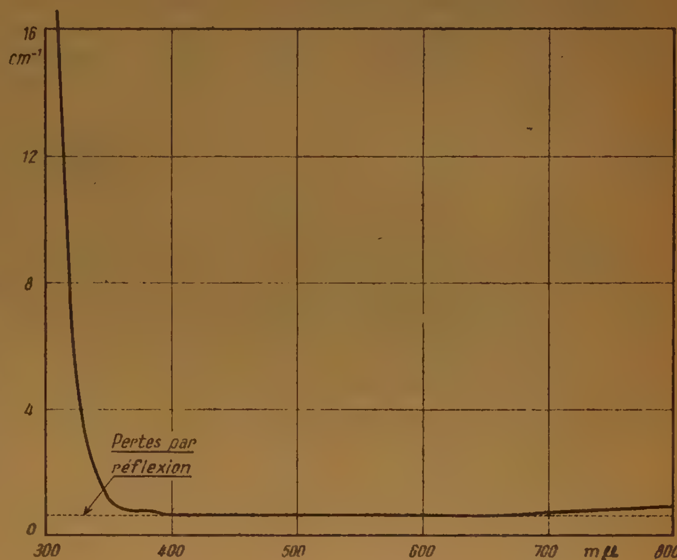


Fig. 1. — Absorption du verre utilisé avant irradiation.

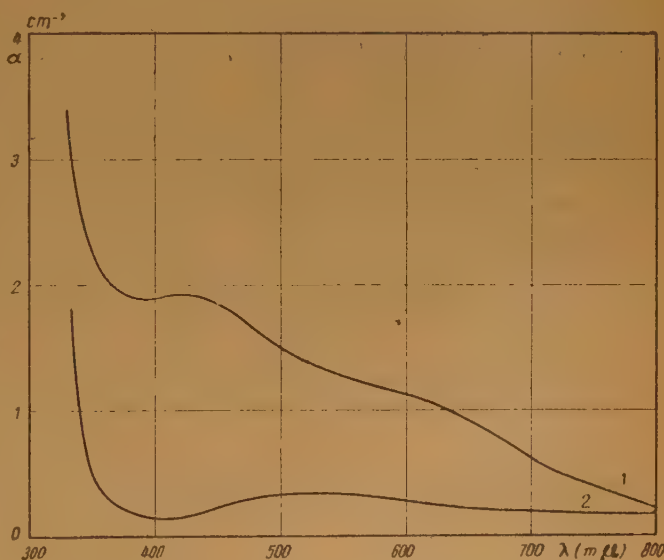


Fig. 2. — *Courbe* 1 : absorption supplémentaire acquise en 300 heures d'irradiation à la pile. — *Courbe* 2 : ce qui reste de cette absorption après 20 heures à 125 degrés.

(*) Dans l'état présent de nos expériences, la détermination exacte de l'ordre expérimental (qui peut être fractionnaire) ne serait pas assez précise.

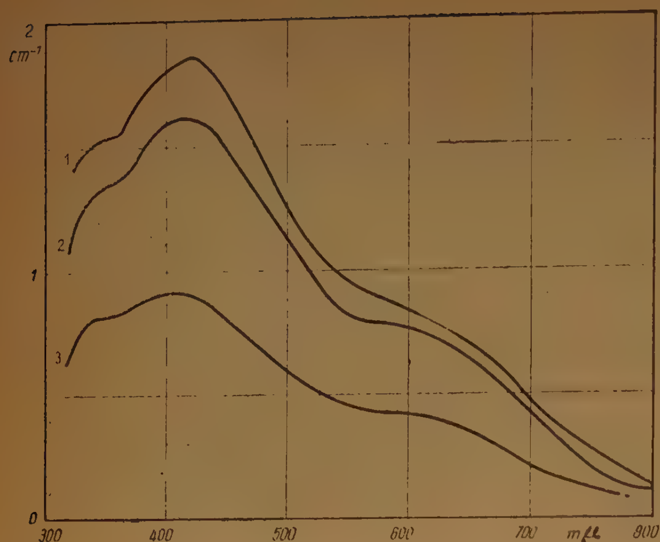


Fig. 3. — *Courbe* 1 : absorption perdue en deux heures à 102°. — *Courbe* 2 : absorption perdue en dix minutes à 123 degrés. — *Courbe* 3 : absorption perdue en 3 heures à 80 degrés. Les trois échantillons n'avaient pas la même absorption initiale.

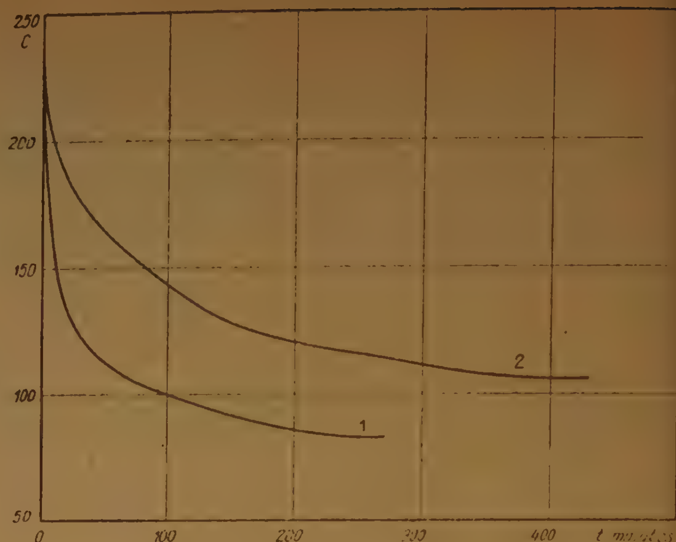


Fig. 4. — Types de courbes de décroissance de l'absorption en fonction du temps. *Courbe* 1 : à 123°. — *Courbe* 2 : à 102°.

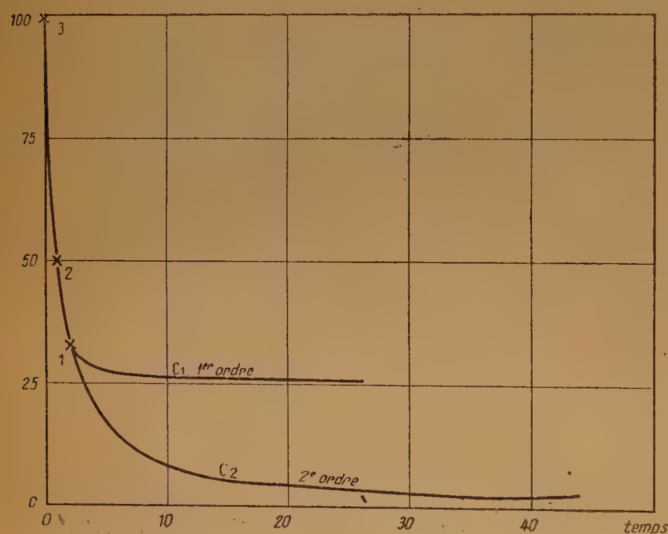


Fig. 5. — Graphique montrant l'allure de courbes théoriques passant par trois points donnés dans l'hypothèse du premier et du second ordre.

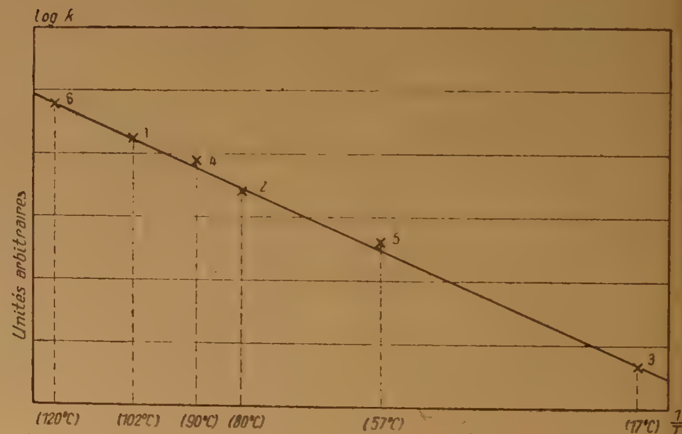


Fig. 6. — Courbe Log k = f(1/T). Les coefficient k sont tirés des valeurs expérimentales en supposant la réaction du 2e ordre.

Energie d'activation. — La première des méthodes indiquées donne pour W_{exp} la valeur de 20 kilocalories/mole.

Ordre de la réaction. — Les courbes de la figure 4 montrent l'allure de la décroissance de l'indice d'absorption. Un seul phénomène du premier ou du second ordre ne suffit pas à en rendre compte. Deux phénomènes du second ordre agissant simultanément rendent bien compte de la décroissance de l'absorption entre 300 et 500 mμ. Pour calculer les coefficients k_1 et k_2 qui leur correspondent, on a supposé que

l'un était largement plus grand que l'autre. Ainsi, au début, la diminution de l'indice n'est due qu'au premier phénomène. A l'aide de la formule :

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{1}{\alpha_1^0} + k_1 t$$

et des trois premières mesures à une longueur d'onde donnée, on calcule α_1^0 et k_1, on en tire α_1 pour toutes les valeurs de t. Les valeurs de α_2 relatives au deuxième phénomène s'obtiennent par soustraction (fig. 5).

Les calculs ont été poussés jusqu'au bout pour la longueur d'onde de 400 mμ. On trouve pour W_{exp} des deux phénomènes une valeur voisine de 20 kilocalories. Seul k_1 est calculable avec précision dans tout le domaine de température. La figure 6 montre le résultat de ces calculs. Le coefficient k_2 n'est calculé qu'à 102° et 123° et ces deux valeurs conduisent à $W_{exp} = 21$ kc.

En poursuivant le réchauffage à des températures ne dépassant pas 150° C, on arrive toujours à une courbe d'absorption faite de deux bandes situées l'une vers 550 mμ, et l'autre vers 300 mμ ; seul un versant de cette dernière bande est mesurable à cause de l'absorption normale du verre (fig. 2). Les deux bandes restantes ne s'affaiblissent notablement qu'à partir de 190° C.

Les phénomènes dans le verre ordinaire apparaissent donc très complexes ; l'étude de la silice fondue, irradiée à la pile, est entreprise par la même méthode avec l'espoir d'y observer des faits de même nature, mais plus simples.

B) *Etude de la silice fondue.*

Les différents échantillons présentaient, avant irradiation, un spectre d'absorption de même forme, mais la valeur de l'absorption aux alentours de 200 mμ pouvait varier de 15 % d'un échantillon à l'autre.

Noircissement. — Les échantillons étudiés ont tous été irradiés à la pile pendant des durées allant jusqu'à un mois. Aucun effet de saturation n'a été observé.

Un échantillon irradié aux rayons X présente un spectre d'absorption de même forme, mais sa décoloration n'a pas encore été étudiée.

Les figures 7, 8, 9 montrent l'existence de trois bandes d'absorption ayant leur sommet à 550, 300 et 220 μ. Nous les appellerons B_{220}, B_{300} et B_{550}. Nous appellerons respectivement C_{220}, C_{300} et C_{550} les centres colorants responsables de ces bandes.

Décoloration thermique.

La figure 9 montre l'allure des phénomènes. B_{550} et B_{300} s'affaiblissent dès 200° ; B_{220} ne s'affaiblit qu'à 400°.

A quelque température qu'on opère B_{550} et B_{300} s'affaiblissent simultanément ; mais quand B_{300} a disparu, il reste une fraction importante, environ les deux tiers, de B_{550}. Quand on étudie à différentes températures des échantillons présentant à chaque longueur d'onde la même absorption initiale, on constate qu'il faut toujours une même quantité de C_{550} pour faire disparaître les C_{300}.

Si on prolonge alors le réchauffage, à la même température, B_{550} continue à s'affaiblir et B_{220} se renforce jusqu'à épuisement de B_{550}.

Tout ceci est vrai à 207°, 227°, 243° et 260°. En prolongeant alors le réchauffage, le spectre ne se modifie plus à ces températures. Il faut atteindre 400° pour redonner du mouvement au spectre.

La vitesse d'affaiblissement est, à cette température, maximum à 220 mμ ; puis le maximum se déplace vers 210 mμ. Les mêmes phénomènes, se succédant plus rapidement, ont lieu à 500° et 600°. Il faut une heure à 700° pour retrouver une absorption permamente (qui ne peut être diminuée par réchauffage à quelque température que ce soit). Cette absorption est de même forme, mais d'environ 20 % plus importante que l'absorption initiale au voisinage de 200 mμ.

Si on remet à la pile l'échantillon arrivé à ce stade, le second cycle de dénoircissement se montre identique au premier et aboutit à la même absorption permanente.

Quand une bande d'absorption n'est due qu'à une seule espèce de centres, elle s'affaiblit sans se déformer. Cette propriété se vérifie bien pour B_{300} et B_{220}. On peut ainsi prendre pour mesure de la hauteur de B_{300} par exemple la différence des absorptions à 300 mμ et 350 mμ et étudier ainsi la cinétique de sa disparition. Au contraire, mesurer B_{550} par un nombre du genre $\alpha_{550} - \alpha_{650}$ conduit à des incohérences (ceci montre que ce que nous appelons B_{550} est en fait composée de plusieurs bandes qui ne se laissent pas analyser au spectrophotomètre à la température ambiante).

On trouve ainsi que la disparition des C_{300} suit, sauf au début, une loi du deuxième ordre ainsi qu'en témoigne l'allure à peu près rectiligne des courbes $\frac{1}{\alpha} = f(t)$ (fig. 10). Une énergie d'activation de 46 kilocalories est attachée au phénomène, ainsi que le montre le graphique log k = f (1/T) (fig. 11).

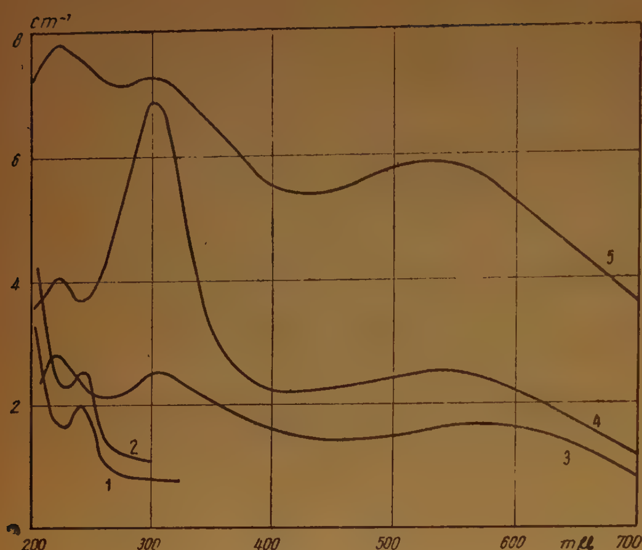


Fig. 7. — *Courbe* 1 : absorption initiale de la silice. — *Courbe* 2 : absorption après un cycle et une heure à 700°. (Ces courbes sont obtenues directement avec les mesures ; il convient d'en soustraire les pertes par réflexion.) — *Courbe* 3 : noircissement obtenu en 150 heures à la pile. — *Courbe* 4 : noircissement d'un autre échantillon dans les mêmes conditions. — *Courbe* 5 : absorption apportée par dix heures d'irradiation X (45 kV, 15 mA, à 15 cm de l'anticathode, fenêtre de Be).

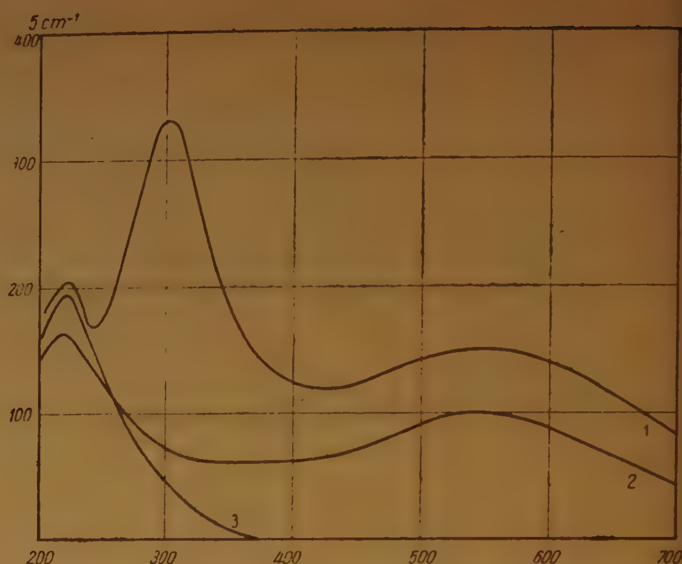


Fig. 9. — *Courbe* 1 : surcroît d'absorption apporté par l'irradiation. — *Courbe* 2 : ce qu'il en reste après 90 minutes à 260°. — *Courbe* 3 : ce qu'il en reste après six heures à 260°.

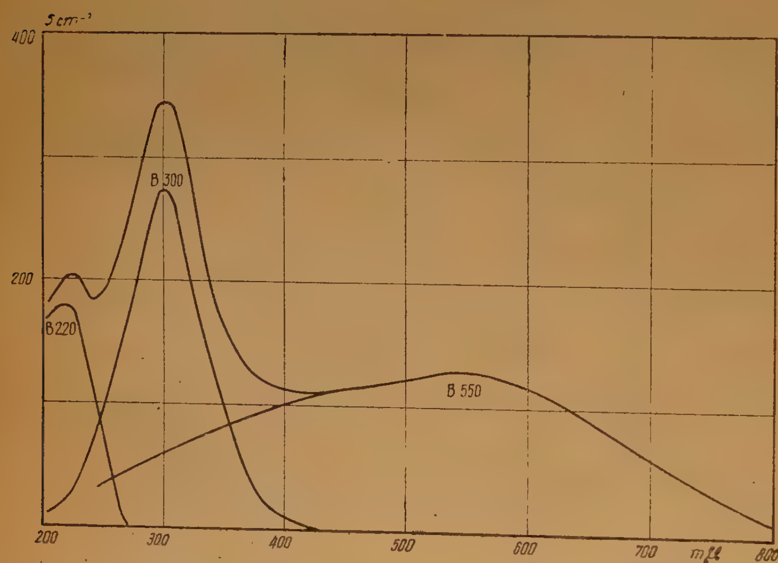


Fig. 8. — Décomposition en trois bandes de l'absorption apportée dans la silice par les radiations de la pile.

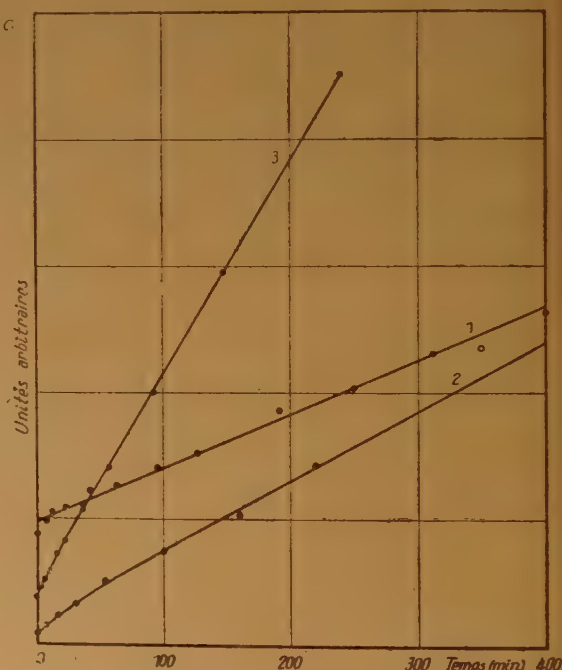


Fig. 10. — Forme des courbes $1/\alpha = f(t)$ (1) à 207° (2) à 227°, (3) à 243°.

Un calcul analogue, pour des réchauffages à 400° et 460°, conduit à une énergie expérimentale d'activation de 70 kilocalories pour la disparition de B_{220}.

Dénoircissement optique. — B_{220} et B_{300} peuvent être blanchies par irradiation en un point quelconque du domaine de fréquences qui leur correspond. La

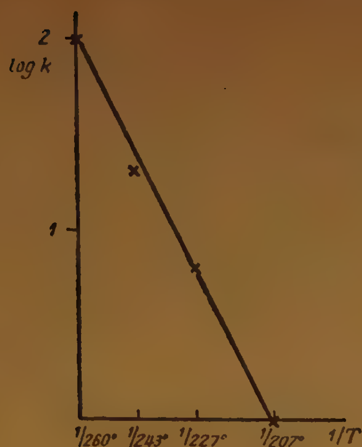


Fig. 11. — Courbe Log k = f(1/T) relative à quatre échantillons de silice différents présentant même absorption au début du réchauffage.

différence de l'absorption avant et après cette irradiation fournit un procédé supplémentaire de détermination de la forme exacte de ces bandes (fig. 12).

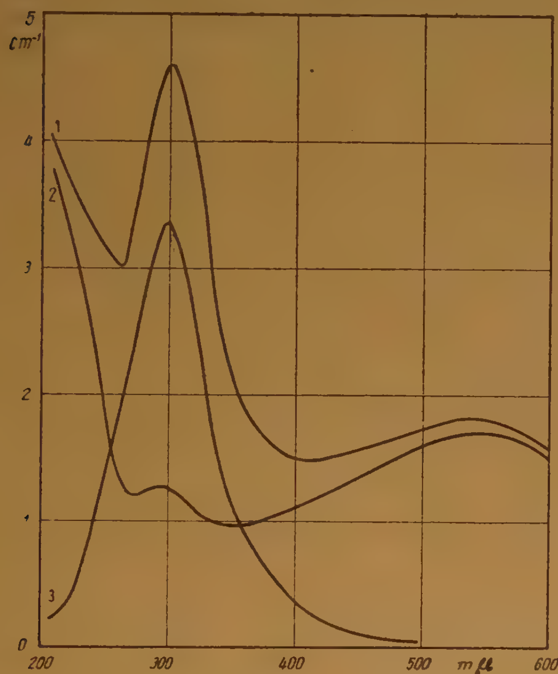


Fig. 12. — *Courbe* 1 : absorption à la sortie de la pile. — *Courbe* 2 : absorption après irradiation à la lumière d'une lampe à vapeur de mercure filtrée par du verre ordinaire. — *Courbe* 3 : Différence entre les précédentes.

En irradiant avec une intensité lumineuse constante, le dénoircissement suit une loi du premier ordre.

Rappel des généralités sur les centres colorants.

L'analogie de ces phénomènes avec ceux qui se produisent dans les halogénures alcalins est évidente. Rappelons l'essentiel de ce qu'on sait des « centres F » (6).

L'irradiation de ces corps dans une pile ou dans un faisceau de rayons X provoque l'apparition d'une bande d'absorption très haute appelée bande F. Cette bande est accompagnée d'une bande située à une longueur d'onde plus courte appelée bande V et d'une bande moins haute située à une longueur d'onde plus longue appelée bande M.

Par exemple, dans KCl, la bande V se trouve à 220 mμ, la bande F à 550 mμ, et la bande M à 820 mμ.

Des électrons piégés à un endroit du réseau où manque un ion négatif sont responsables de la bande F. Des mesures de densité prouvent que l'irradiation ne se borne pas à remplir d'électrons ces « vacances », mais est également capable d'en produire.

Dans les vacances d'ions positifs se loge le « trou » positif, centre donnant naissance à l'absorption dans la bande V. La bande M est probablement composée ; la nature des centres M n'est pas déterminée.

Les phénomènes de décoloration optique qui existent pour les bandes F et V sont particulièrement clairs aux températures où les vacances ne sont pas mobiles (au-dessous de — 80° C dans KCl).

On peut également détruire les centres F par simple réchauffage. La disparition a lieu suivant une loi du deuxième ordre (3) et (4). On peut déterminer une W_{exp} pour cette disparition. L'interprétation théorique de cette W_{exp} n'a pas encore été clairement donnée. On sait seulement qu'elle est la somme algébrique de plusieurs termes, notamment l'énergie de dissociation du centre F, la moitié de l'énergie nécessaire à la formation d'une paire de vacances, et sans doute aussi de l'énergie nécessaire pour former un trou positif libre.

En effet, le phénomène définitif de cette destruction doit être la recombinaison d'un électron et d'un trou positif.

Un phénomène classique relatif aux centres F est la migration de ceux-ci vers l'anode quand on place le cristal coloré dans un champ électrique et qu'on le réchauffe. Ce phénomène se produit peut-être aussi pour les centres V, mais il est plus difficilement observable car la bande V est toujours dans l'ultraviolet.

Formules relatives aux centres F.

La formule de SMAKULA permet de calculer le nombre de centres correspondant à l'absorption mesurée :

$$n_0 f = 1{,}31 \cdot 10^{17} \frac{n'}{(n'^2 + 2)^2} \alpha_m W$$

n' indice de réfraction ;
α_m absorption au sommet ;
W largeur à mi-hauteur.

Une formule due à Pohl relie la distance interionique d à la longueur d'onde du sommet de la bande F :

$$\lambda = 667\, d^2 \quad (\lambda \text{ et } d \text{ en Angströms})$$

Dans le verre, on n'observe ni migration des centres dans un champ électrique, ni décoloration optique. Aussi, ne serait-il pas justifié d'appliquer aux effets de coloration dans le verre les formules relatives aux centres F ; on ne dispose donc d'aucun moyen pour calculer le nombre de centres absorbants et on ne peut chercher à interpréter les valeurs trouvées pour la vitesse de réaction.

Au contraire, dans le cas de la silice, l'emploi de ces formules et des résultats théoriques cités plus haut est justifié.

Tentative d'interprétation des observations relatives à la silice.

La silice cristalline a des propriétés l'apparentant d'une part, aux cristaux de valence, d'autre part, aux cristaux ioniques. L'analyse aux rayons X montre que la molécule SiO_2 a une existence réelle dans la silice, en ce sens que l'atome de Si entouré de quatre oxygènes se trouve plus près de deux d'entre eux ; ainsi, deux atomes de 0 sont à 1,63 Å de l'atome Si, et deux autres sont à 2,18 Å(*).

La silice vitreuse a une structure n'ayant d'autre régularité que celle du tétraèdre fondamental ([2]). La densité de la silice vitreuse est 2,2 ; celle du quartz cristallin est 2,7.

Dans ce qui suit, nous allons assimiler la bande de 300 mμ à une bande F ; B_{220} sera une bande V.

La formule de Pohl, citée plus haut, donnerait pour distance interionique 2,1 Å.

La formule de Smakula nous permet d'obtenir le nombre des centres C_{220} et C_{300}.

Données numériques sur B_{300} et B_{220}.

Avec les constantes physiques de la silice, on a :

$$n_0 f = 10^{16} \alpha_m W$$

(*) Une étude de la transparence de la silice vitreuse à des faisceaux de neutrons monochromatiques ([5]) révèle un spectre d'absorption complexe. Dans le sens des énergies décroissantes, le premier maximum, et le plus marqué, se manifeste pour des neutrons dont la longueur d'onde associée est égale à 2,2 Å.

f est un nombre sans dimension, un peu inférieur à l'unité car les électrons F ou les « trous » V perdent un peu de « force optique » (F. Seitz) par interaction avec les couches complètes des atomes présents. Nous prendrons f = 0,8 comme pour KCl. La largeur à mi-hauteur de B_{300} est 1,2 eV.

La largeur à mi-hauteur de B'_{220} est 1,1 eV.

Par exemple, dans un échantillon étudié à 500°, on avait pour nombre de centres à la sortie de la pile :

$n_{300} = 3.10^{16}$ centres/cm³ ; $n_{220} = 4.10^{16}$ centres/cm³ (*)

Les résultats numériques des expériences permettent de tirer k de l'équation

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{n_0} + kt.$$

D'autre part, on sait que k est de la forme :

$k = A\, e^{-W_{exp}/kT}$ (A indépendant de T)

On trouve de la sorte :

$$A_{300} = 3.10^{-2} \text{ et } A_{220} = 0{,}8.$$

L'imprécision de la valeur expérimentale de W_{exp} et du coefficient f défini plus haut permet de considérer ces deux coefficients A comme grossièrement identiques et de penser que les processus de disparition des deux espèces de centres doivent être analogues.

Essayons de justifier théoriquement l'ordre de grandeur trouvé pour la vitesse de réaction.

Soit un échantillon de silice contenant N ions oxygène par cm³, n centres F dont x dissociés ; soit E_f l'énergie de dissociation du centre F ; soit W l'énergie qu'il faut pour former une paire de vacances séparées, et à la température considérée ; soit X leur nombre.

L'étude de la conductivité électrique de la silice à différentes températures nous renseignerait sur l'existence de telles vacances et nous permettrait de calculer (W/2) + U, U étant l'énergie d'activation qui intervient dans la diffusion de la vacance la plus mobile ; U peut se calculer isolément par des expériences de diffusion.

Les calculs qui vont suivre donnant le nombre de centres F dissociés en une vacance et un électron, et le temps moyen que l'électron passe dans la bande de conduction de la silice sont empruntés au livre de Mott et Gurney : *Electronic Processes in Ionic Crystals*, 2e édition, p. 142 et p. 105.

(*) Ces valeurs sont compatibles avec le nombre de chocs entre atomes de la cible et projectiles efficaces émis par la pile (neutrons non lents et photons γ) pendant l'irradiation des échantillons considérés.

Equilibre des vacances positives et négatives entre elles :

$$\frac{X(X+x)}{N^2} = e^{-W/kT}$$

qui devient :

$$X = N\,e^{-\frac{W}{2kT}}$$

si x est petit devant X, ce qui se vérifie par des mesures de conductibilité sur les échantillons irradiés.

Equilibre : centre F ⇄ vacance négative + électron :

$$\frac{x\,(X+x)}{n-x} = \left(\frac{2\,\pi\,m\,k\,T}{h^2}\right)^{3/2} e^{-Ef/kT}$$

si $x \ll n$, les deux équations donnent :

$$x = \frac{n}{N}\left(\frac{2\,\pi\,m\,k\,T}{h^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{Ef-W/2}{kT}}$$

à 500° K pour SiO^2 on a :

$$x = 10^{-3}\,n\,e^{-\frac{Ef-W/2}{kT}}$$

Il est probable que le fait fondamental de la destruction thermique des centres F dans la silice est la recombinaison d'un électron provenant d'un centre F dissocié et d'un trou positif provenant d'un centre absorbant de la bande de 550 mμ. Le fait qu'après la disparition de B_{550} l'affaiblissement de B_{300} serve à produire des C_{220}, c'est-à-dire des centres V, renforce cette hypothèse.

Si E_m est l'énergie thermique de dissociation des C_{550} et N_{550}, le nombre des trous positifs p doit être de la forme :

$$p = v\,N_{550}\,e^{-\frac{Em}{kT}} \qquad v \text{ indépendant de } T$$

L'énergie thermique de dissociation d'un centre colorant a généralement une valeur voisine de la moitié de l'énergie correspondant à la longueur d'onde de la lumière absorbée (Mott et Gurney, *op. cit.*, p. 160).

L'énergie de liaison du trou positif dans le centre C_{550} est donc de l'ordre de 1,2 eV. L'énergie de liaison d'un trou positif et d'un électron est d'au moins 3 eV. En effet, il faut 6 eV au moins pour exciter optiquement un électron dans la silice non irradiée (car les photons capables d'exciter les électrons dans la silice ont une énergie correspondant évidemment à une longueur d'onde plus courte que la limite de transparence de 200 mμ).

Seitz dit à propos de la formation des centres F (6) :

« Considérons ce qui va se produire quand l'électron s'approche d'une paire de vacances ; le calcul montre que l'énergie de liaison de la paire est de 1 eV ; d'autre part, Mott donne 2 eV. pour énergie de liaison entre un électron et une vacance d'ions négatifs. Ainsi, l'électron fait meilleur usage du champ de la vacance d'ion négatif que la vacance d'ion positif, et le centre F se forme. »

Ici, on peut penser que l'électron issu d'un centre F dissocié thermiquement va faire meilleur usage du trou positif contenu dans C_{550} que ne le fait le reste du centre de 550 mμ.

Calculons ce que doit être la vitesse de réaction dans cette hypothèse :

Le nombre d'électrons en état de réagir est, nous l'avons vu :

$$x = 10^{-3}\,N_{300}\,e^{-\left(Ef-\frac{W}{2}\right)/kT}$$

Le nombre de trous positifs en état de réagir est :

$$p = N_{550}\,v\,e^{-(Em/kT)}$$

v est un nombre voisin de la fréquence fondamentale de vibration qui intervient dans les expressions théoriques de la chaleur spécifique, mais légèrement inférieur, en raison de la perturbation apportée dans le réseau par le centre C_{550} (Mott et Gurney, p. 136).

Nous prendrons pour v la valeur 10^{11}.

En tenant compte du fait que les électrons sont infiniment plus mobiles que les trous (ce qui se vérifie par des mesures d'effet Hall), on a :

$$\frac{dx}{dt} = p.\,x.\,\sigma.\,u$$

u étant la vitesse donnée par l'équation :

$$nu^2/2 = 3\,k\,T/2,$$

σ étant la section de capture d'un électron par un trou positif ; l'étude de la photoconductibilité dans les halogénures alcalins et dans différents semi-conducteurs montre que σ est de l'ordre de 10^{-15} cm².

Comme un centre F disparaît chaque fois qu'un électron se combine avec un trou, on a :

$$\frac{d\,N_{300}}{dt} = \frac{dx}{dt} = 10^{-3}.\,v.\,\sigma.\,u.\,N_{300}.\,N_{550}\,e^{-\frac{(Ef+Em-W/2)}{kT}}$$

A 500° K, $u = 2{,}5\,.\,10^7$; on arrive ainsi à l'équation :

$$\frac{d\,N_{300}}{dt} = 2{,}5\,e^{-\frac{Ef+Ema-W/2}{kT}}.\,N_{300}.\,N_{550}.$$

On avait trouvé expérimentalement :

$$\frac{d\,N_{300}}{dt} = 3.10^{-2}\,N_{300}^2.\,e^{-Wexp/kT}$$

avec W_{exp} = 46 kcal. par mole.

Discussion.

Si l'expression théorique est valable, l'ordre de la réaction n'est plus deux, puisque le nombre de centres absorbant autour de 550 mμ capables de donner des trous positifs semble plus grand que le nombre des C_{300}. Expérimentalement, on devrait trouver que la loi du deuxième ordre appliquée avec un coefficient k calculé avec les premières mesures conduit à une vitesse trop faible pour la fin de la décoloration ; les mesures faites jusqu'ici ne permettent pas encore de conclure.

Il suffit d'ailleurs que N_{300} et N_{550} soient du même ordre de grandeur pour que la concordance entre les vitesses de réaction théorique et expérimentale reste satisfaisante.

On a enfin une interprétation de l'énergie expérimentale d'activation :

$$W_{exp.} = E_f + E_m - W/2.$$

C) *Etude du quartz cristallin.*

On pouvait s'attendre à trouver des faits encore plus clairs dans un réseau cristallin ; on observe à 440 mμ une bande analogue à la bande de 550 mμ de la silice vitreuse, mais nous n'avons pu, à l'aide de notre spectrophotomètre à optique de quartz fondu, observer que le début d'une bande d'absorption dont le sommet semble se situer vers 190 mμ.

Thermophosphorescence.

Les verres et la silice, cristalline ou fondue, ont en commun la propriété d'émettre de la lumière quand on les réchauffe après les avoir irradiés à la pile ou aux rayons X ([1] et [7]).

La silice fondue émet encore une lumière d'un bleu pâle après disparition de B_{300} et B_{550}. Il est possible que cette émission de lumière soit liée à la disparition des centres C_{220} ou de centres absorbant plus loin dans l'ultra-violet. D'autres expérimentateurs étudient à fond ces questions ([7]).

BIBLIOGRAPHIE

(1) Choong Shin-Piaw. — *J. Phys. Rad. Fr.*, 1941, **2**, 41-45.
(2) Johnson J. R., Briston R. H. et Blau H. H. — *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1951, **34**, 6, 165-172.
(3) Casler R., Pringsheim P. et Yuster P. — *J. Chem. Phys.*, U. S. A., 1950, **18**, 887-891 et 1564-1571.
(4) Dutton, D. Heller W. et Maurer R. — *Phys. Rev.*, U. S. A. 1951, **84**, 2, 363.
(5) Melkonian E. — *Phys. Rev.*, U. S. A., 1949, **76**, 12, 1744-1749.
(6) Seitz F. — *Rev. Mod. Phys.*, U. S. A., 1946, **18**, 3, 384-408.
(7) Audubert R., Bonnemay M. et Lautout M. — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1950, **230**, 20, 1771-1772.

POLARISATION ATOMIQUE ET MOMENT DE LA LIAISON C H

par JEAN BARRIOL et JEAN RÉGNIER
(Faculté des Sciences de Nancy)

Manuscrit reçu le 11-1-52

SOMMAIRE

Les auteurs proposent une méthode de calcul pour la polarisation atomique des molécules simples. En s'appuyant sur la donnée expérimentale de P_a, ils calculent le moment de la liaison CH pour différents états d'hybridation du carbone.

Méthode générale de calcul. — La polarisation atomique d'une molécule est due au déplacement des noyaux sous l'influence d'un champ électrique de basse fréquence. Elle n'existe que pour les molécules hétéronucléaires.

Divers auteurs en ont tenté le calcul (1), en s'appuyant sur des mesures d'absorption ou de dispersion I.R. Ils admettent que les atomes de la molécule exécutent des oscillations harmoniques autour de leur position d'équilibre sous l'influence d'un système de forces $\vec{F}_i = q_i \vec{E}$ où $\vec{E}$ est le champ électrique excitateur et q_i la charge participant effectivement à la polarisation. Les calculs conduisent à déterminer cette charge effective.

Malheureusement la mesure du coefficient d'absorption I.R. (qui est proportionnel au carré du moment induit) est peu précise. Quant aux mesures de dispersion I.R. (qui fournissent des facteurs $\frac{q_i^2}{\nu^2 - \nu_o^2}$ où ν_o est la fréquence d'absorption), elles sont trop peu nombreuses pour l'établissement d'une formule de dispersion convenable.

Nous proposons ici de calculer le moment électrique provenant de la déformation d'une molécule sous l'influence d'un champ électrique $\vec{E}$. A cet effet, nous supposerons que chaque noyau est porteur d'une charge q_i, invariable au cours de la déformation. Le calcul conduit de cette manière doit permettre d'atteindre la polarisation atomique de la molécule pour autant que les hypothèses suivantes sont vérifiées :

a) Les charges localisées restent bien invariables au cours de la déformation, ce qui signifie encore que les pourcentages de structure covalente et de structure ionique ne sont pas altérés.

b) Les forces de rappel s'opposant à la déformation sont les mêmes que celles qui interviennent dans le calcul des fréquences propres de vibration de la molécule. Cette hypothèse est *a priori* discutable, l'ordre de grandeur des fréquences étant très différent puisque les mesures de polarisation utilisent des longueurs d'onde d'une centaine de mètres, contre quelques μ en ce qui concerne les fréquences propres.

Avant de procéder à l'étude de la déformation d'une molécule sous l'action d'un champ électrique uniforme, rappelons d'abord quelques principes généraux.

Un état quelconque de déformation de la molécule est défini par les déplacements $\vec{r}_i$ (x_i y_i z_i) de chaque noyau M_i à partir de sa position d'équilibre. Une opération quelconque du groupe de symétrie $\mathcal{G}$ de la molécule se traduira par une substitution linéaire sur les coordonnées x_i y_i z_i, de sorte que l'état de déformation le plus général d'une molécule comportant ν atomes définit une représentation Γ à 3 ν paramètres de son groupe de symétrie. Le degré de cette représentation s'abaisse à 3 ν — 6 si l'on se borne à l'étude des déformations ne comportant ni translation ni rotation d'ensemble. Une telle représentation Γ_M est en général réductible ; sa réduction fait intervenir différentes représentations irréductibles Γ^i du groupe $\mathcal{G}$ et l'on peut écrire (2) :

$$\Gamma_M = \sum_i \Gamma^i$$

Il est intéressant pour simplifier les calculs d'utiliser comme coordonnées les coordonnées de symétries S_i qui lors d'une opération de symétrie se transforment suivant l'une des représentations irréductibles Γ^i du groupe $\mathcal{G}$. Ces coordonnées S_i s'obtiennent aisément en étudiant séparément chaque famille de noyaux homologues dans la molécule. Leur détermination comporte évidemment un certain arbitraire (3).

En utilisant ces coordonnées, l'énergie potentielle se met sous la forme :

$$2\ U = \sum c_{ik}\ S_i\ S_k$$

les coefficients c_{ik} étant nécessairement nuls dès que S_i et S_k appartiennent à deux représentations distinctes.

Le travail de déformation, dû à l'action du champ électrique, a pour expression :

$$W = \sum \vec{E}\ .\ q_j\ \vec{r_j} = \vec{E}.\ \sum q_j\ \vec{r_j}$$

Ce travail W demeure invariant lors de toute opération du groupe $\mathcal{G}$, cette même opération étant appliquée simultanément à la molécule et au champ $\vec{E}$ dont les composantes se transforment comme les coordonnées x, y, z.

L'expression de W peut encore s'écrire :

$$W = \sum_i S_i\ (d_{i1}\ E_1 + d_{i2}\ E_2 + d_{i3}\ E_3)$$

Supposons que S_i définisse une représentation à un paramètre, représentation que nous supposons réelle, le cas d'une représentation complexe étant rarement à envisager. Deux éventualités sont à considérer en ce qui concerne la transformation subie par S_i lors d'une opération quelconque X du groupe $\mathcal{G}$:

$$X\ S_i = S_i$$

ou

$$X\ S_i = -\ S_i$$

L'invariance de W quels que soient les S_i et les E_k exige alors que l'on ait respectivement :

$$X\ (d_{i1}\ E_1 + d_{i2}\ E_2 + d_{i3}\ E_3) = d_{i1}\ E_1 + d_{i2}\ E_2 + d_{i3}\ E_3$$

$$X\ (d_{i1}\ E_1 + d_{i2}\ E_2 + d_{i3}\ E_3) = -\ (d_{i1}\ E_1 + d_{i2}\ E_2 + d_{i3}\ E_3)$$

C'est dire que la représentation $E_1\ E_2\ E_3$ est réductible et comprend la représentation Γ^i à laquelle appartient S_i.

Le raisonnement est généralisable sans aucune difficulté, si ce n'est une complication d'écriture, dans le cas où il s'agit d'une représentation à deux ou trois paramètres.

En résumé, le problème fait apparaître uniquement les coordonnées S_i appartenant à une représentation irréductible Γ^i intervenant également dans la réduction de la représentation $\Gamma_{\mathfrak{T}}$ définie par une translation d'ensemble. On calculera donc les coordonnées de symétrie S_i qui se transforment comme E_i. On exprimera ensuite l'énergie potentielle 2 U et l'énergie électrique W en fonction des coordonnées de symétrie et on écrira qu'à l'équilibre le travail virtuel est nul, d'où les relations :

$$\sum_k c_{ik}\ S_k - (d_{i1}\ E_1 + d_{i2}\ E_2 + d_{i3}\ E_3) = 0$$

Puis on calculera le moment électrique induit, décomposé suivant trois axes orthogonaux :

$$M_1 = \frac{\partial W}{\partial E_1},\quad M_2 = \frac{\partial W}{\partial E_2},\quad M_3 = \frac{\partial W}{\partial E_3}$$

d'où la polarisabilité :

$$\alpha = \frac{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3}{3}$$

dont la valeur numérique sera tirée de :

$$P_a = \frac{4\pi}{3}\ N\ \alpha$$

où P_a est la polarisation atomique.

Polarisation atomique du méthane. — Le méthane étant totalement symétrique, son ellipsoïde des polarisabilités se réduit à une sphère. On peut donc prendre le champ électrique $\vec{E}$ confondu avec un diamètre quelconque et en particulier avec une des liaisons CH. Nous admettrons que chaque hydrogène possède une charge localisée + q, le carbone central portant la charge — 4 q, ces charges étant supposées constantes lors de la déformation. Le champ conservant la symétrie ternaire, les seules déformations qui sont à retenir sont représentées sur la figure 1.

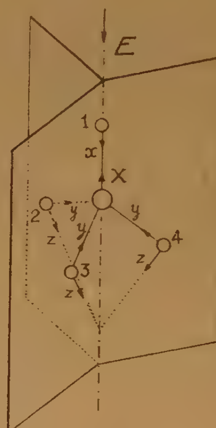


Fig. 1.

Remarquons que les déformations sont déterminées à une translation près, translation que nous pouvons choisir ici de manière que la coordonnée X soit nulle. Ceci simplifie légèrement l'expression des énergies et du moment.

Pour un champ de force de valence l'énergie potentielle se met sous la forme [4] :

$$2\ U = \sum_{i=1}^{4} F_i\ dl_i^2 + \sum_{j=1}^{6} D_j\ (l_j\ d\theta_{ij})^2$$

où l_i est la longueur de la $i^{ème}$ liaison, F_i la constante de force, θ_{ij} l'angle entre deux liaisons adjacentes, enfin D_j la constante de déformation angulaire. Les variations dl_i et $d\theta_{ij}$ s'expriment à partir de x, y, z.

Pour CH_1, on a $dl_1 = x$, pour les trois liaisons équivalentes : CH_2, CH_3, CH_4, $dl = y$.

Il est clair que les déformations des angles H_1CH_2, H_1CH_3, H_1CH_4 sont égales entre elles, ainsi d'ailleurs que celles de H_2CH_3, H_3CH_4, H_4CH_2. On peut montrer que les déformations du premier groupe d'angles sont égales aux déformations du second groupe, à savoir :

$$(l\ d\theta)^2 = z^2$$

Il en résulte pour 2 U :

$$2\ U = F\ (x^2 + 3\ y^2) + 6\ Dz^2$$

Le travail du champ électrique est :

$$W = Eq\ (x + 2\ x\sqrt{2} - y)$$

Ecrivons maintenant que :

$$\frac{\partial U}{\partial x} = \frac{\partial W}{\partial x}, \quad \frac{\partial U}{\partial y} = \frac{\partial W}{\partial y}, \quad \frac{\partial U}{\partial z} = \frac{\partial W}{\partial z}$$

Ceci nous conduit aux trois équations :

$$Fx = Eq$$

$$3\ Fy = -\ Eq$$

$$3\ Dz = Eq\sqrt{2}$$

d'où on tire :

$$x = \frac{Eq}{F}$$

$$y = -\frac{Eq}{3\ F}$$

$$z = \frac{Eq\sqrt{2}}{3\ D}$$

Le moment électrique :

$$M = \frac{\partial W}{\partial E} = q\ (x - y + 2\ z\sqrt{2})$$

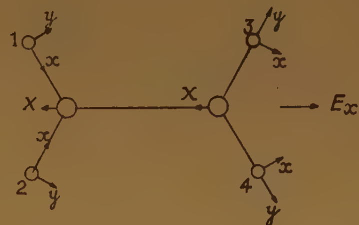
s'exprime encore en fonction de x, y et z. Il vient :

$$M = \frac{4\ Eq^2}{3}\left[\frac{1}{F} + \frac{1}{D}\right]$$

$$\alpha = \frac{M}{E} = \frac{4\ q^2\ (F + D)}{3\ FD}$$

$$P_a = \frac{4\pi}{3}\ N\alpha = \frac{16\pi Nq^2}{9}\ \frac{F + D}{FD}$$

Polarisation atomique de l'éthylène. — Nous prendrons pour l'éthylène les trois systèmes de variables suivants :



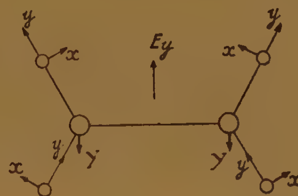




Fig. 2.

E_z et les déplacements dans le troisième schéma étant perpendiculaires au plan de la feuille. Chaque carbone porte une charge $-2q$, chaque hydrogène une charge $+ q$. Les hypothèses de calcul sont celles qui ont été faites à propos du méthane.

Polarisabilité α_x. La liaison C = C n'apporte aucune contribution, les variations de CH_1, CH_2, CH_3, CH_4 sont les mêmes et valent y chacune, en tout : $4\ Fy^2$. La contribution du demi-angle H_1CH_2 à $(ld\theta)^2$ est x^2, égale d'ailleurs à celle du demi-angle H_3CH_4, soit au total $8\ Dx^2$, D étant la constante de déformation angulaire pour H_1CH_2 par exemple. La déformation des angles du type H_1CC amène une contribution globale égale à $4\ dx^2$, d étant la constante de déformation pour ces angles.

L'énergie potentielle et l'énergie électrique sont :

$$2\ U = 4\ Fy^2 + 4\ (2\ D + d)\ x^2$$

$$W = E_xq\ (2\ y + 2\ x\sqrt{3})$$

Procédant comme dans le cas du méthane, on trouve :

$$M_x = q^2 E_x \left(\frac{3}{2D + d} + \frac{1}{F} \right)$$

Polarisabilité α_y. La déformation des liaisons CH donne $4\ Fy^2$. Les angles H_1CH_2, H_3CH_4 subissent une rotation d'ensemble. Seuls les angles du type H_1CC amènent une contribution x.

On obtient ainsi pour l'énergie potentielle et l'énergie électrique :

$$2\ U = 4\ Fy^2 + 4\ dx^2$$
$$W = E_y\ q\ (2\ y \sqrt{3} + 2\ x)$$

d'où :

$$M_y = q^2 E_y \left(\frac{3}{F} + \frac{1}{d} \right)$$

Polarisabilité α_z. Si δ est la constante de déformation des angles du type β (fig. 3).

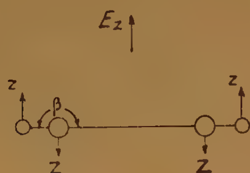


Fig. 3.

on a successivement :

$$2\ U = 4\ \delta\ z^2$$
$$W = 4\ E_z\ q\ z$$
$$M_z = \frac{4\ q^2 E_z}{\delta}$$

Polarisabilité totale. La polarisabilité totale de l'éthylène est donc :

$$\alpha = \frac{q^2}{3} \left(\frac{3}{2D + d} + \frac{1}{d} + \frac{4}{F} + \frac{4}{\delta} \right)$$

Polarisabilité atomique du benzène. — Dans le cas du benzène, l'ellipsoïde des polarisabilités est de révolution et on aura $M_x = M_y$. Oz étant perpendiculaire au plan du cycle et confondu avec un des axes binaires, les coordonnées de déformation prendront l'aspect suivant : (fig. 4).

Polarisabilité α_z. L'énergie potentielle :

$$2\ U = 6\ P\ z^2$$

et l'énergie électrique :

$$W = 6\ E_z\ qz$$

donnent immédiatement le moment induit :

$$M_z = \frac{12\ q^2 E_z}{P}$$

P est la constante de force pour des déformations perpendiculaires au plan du cycle. La valeur de P fournie par la littérature est choisie de manière à représenter au mieux l'ensemble des fréquences de vibrations s'effectuant normalement au plan de la molécule. Nous préférons ici utiliser la valeur calculée pour le type $\nu_4^{H_4}$ (a_{2u}) [5], qui représente une déformation de même symétrie que celle qui intervient dans notre calcul. L'énergie cinétique du mouvement d'ensemble est :

$$2\ T = 6\ (m\dot{z}^2 + M\dot{Z}^2)$$

où m et M sont les masses des atomes H et C. Le mouvement étant supposé harmonique, on a entre les amplitudes les relations :

$$6\ m\ \omega^2\ z = 6\ P\ (z + Z)$$
$$6\ M\ \omega^2\ Z = 6\ P\ (z + Z)$$

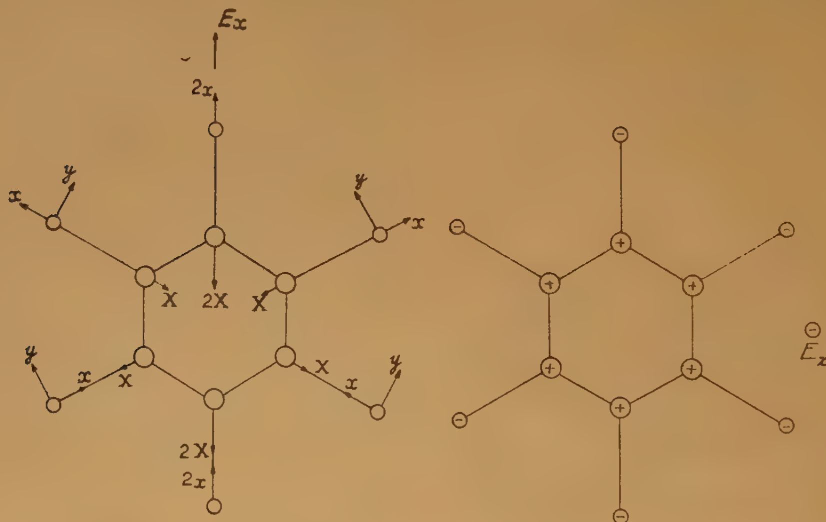


Fig. 4.

la conservation du centre de gravité donne :

$$mz = MZ$$

d'où :

$$P = \frac{Mm}{M + m} \omega^2$$

avec

$$\omega = 2 \pi \nu = 2 \pi c \bar{\nu} .$$

c est la vitesse de la lumière et $\bar{\nu}$ le nombre d'ondes en cm^{-1}. Comme $\bar{\nu} = 671\ cm^{-1}$ (5), il vient $P = 0{,}232.10^5$ dynes cm^{-1}.

Polarisabilités α_x et α_y. L'énergie électrique est :

$$W = q E_x \left(x + \frac{y}{\sqrt{3}} + X \right)$$

L'expression de l'énergie potentielle est plus compliquée. La contribution globale des liaisons CC est $9\ FX^2$. Celle des liaisons CH (constante de force f) $12\ f\ (X + x)^2$. Les angles C C C et C C H introduisent dans l'énergie potentielle des termes respectivement égaux à :

$$9 DX^2 \text{ et } d\ [3\ X^2 + (X\sqrt{3} - 2\ y)^2 + 4\ (X\sqrt{3} - y)^2]$$

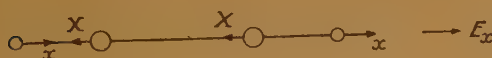
On trouve après élimination des divers déplacements :

$$M_x = M_y = 3\ q^2 E_x \left(\frac{1}{f} + \frac{1}{2\ d} + \frac{3}{4F + 4D + 2d} \right)$$

Polarisabilité totale. Elle s'écrit :

$$\alpha = 6\ q^2 \left(\frac{1}{f} + \frac{1}{2\ d} + \frac{3}{4F + 4D + 2d} + \frac{2}{P} \right)$$

Polarisabilité atomique de l'acétylène. — L'ellipsoïde des polarisabilités est de révolution. Les schémas de déformations (fig. 5) sont très simples. En laissant de côté les translations d'ensemble, il vient :



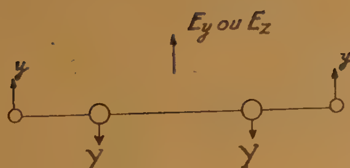


Fig. 5.

Polarisabilité α_x. Si F est la constante de force :

$$2\ U = 2\ Fx^2$$
$$W = 2\ q\ E_x x$$
$$M_x = \frac{2\ q^2 E_x}{F}$$

Polarisabilité α_y et α_z. Pour E_y par exemple :

$$2\ U = 2\ Dy^2$$
$$W = 2\ q\ E_y .\ y$$
$$M_y = M_z = \frac{2\ q^2 E_y}{D}$$

Polarisabilité totale :

$$\alpha = \frac{2\ q^2}{3} \left(\frac{1}{F} + \frac{2}{D} \right)$$

Discussion. — Les calculs numériques de la charge effective et des différents moments de liaison C H ont été faits en partant des valeurs de P_a calculées à l'aide de l'expression :

$$P_a = \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \right) V_m$$

où ε est la constante diélectrique, V_m le volume moléculaire, n_∞ l'indice de réfraction dans l'U.V. ou le visible, extrapolé d'après une formule du type (6) :

$$n^2 = \sum_j \frac{A_j}{B - \frac{1}{\lambda^2}}$$

Par définition $n_\infty^2 = \sum_j \frac{A_j}{B_j}$. A noter qu'on ne tient pas compte des indices dans l'infra rouge et que l'extrapolation pour une longueur d'onde infinie signifie simplement que la courbe de dispersion après la dernière bande d'absorption visible est prolongée en faisant abstraction des discontinuités qui apparaissent dans l'infra rouge. Dans ces conditions, le terme $\frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2}$ ne représente que la part des électrons à la polarisation totale. La partie de celle-ci due au déplacement des noyaux n'intervient que loin dans l'infra-rouge. Une formule de dispersion complète serait de la forme :

$$n^2 = \sum_j \frac{A_j}{B - \frac{1}{\lambda^2}} + \sum_i \frac{C_i}{D_i - \frac{1}{\Lambda^2}}$$

les Λ^2 étant des longueurs d'onde situées dans l'infra rouge. On aurait sensiblement pour les gaz sous faible pression :

$$P_a \approx \frac{n_\infty^2 - 1}{3} V_m = \left[C^{ste} + \sum_j \frac{C_j}{D_j} \right] V_m$$

C'est la difficulté de mesurer l'indice de réfraction dans le domaine des grandes longueurs d'onde qui

fait préférer la première méthode de détermination de P_a.

Malheureusement, le P_a calculé par la première méthode est connu avec une précision assez médiocre, l'indétermination venant uniquement du terme $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$. Ainsi dans le cas du benzène gazeux Mac Alpine et Smyth (7) donnent $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} V_m = 27{,}01$, Grove et Sugden (8) 26,2, Cartright et Errera (9) 25,6, Niini (10) 28,3.

Notre intention étant seulement de montrer que notre modèle donne des résultats comparables avec les calculs effectués par d'autres méthodes, nous prendrons pour P_a des molécules étudiées, ceux donnés dans la dernière édition des Tables de Landolt (11). Les constantes de déformation sont prises dans Herzberg (18) et les longueurs des liaisons dans Wheland (12).

Méthane :

$$P_a = \frac{16 \pi N q^2}{9} \frac{F + D}{F D}$$

où $N = 6{,}02.10^{23}$, $F = 5{,}04.10^5$ dynes cm^{-1}
$D = 0{,}461.10^5$ dynes cm^{-1}

$P_a = 0{,}08$
$q = 0{,}317.10^{-10}$ ues.
$\mu_{CH} = 0{,}35$ D (1 D $= 10^{-18}$ ues)

Ethylène :

$$P_a = \frac{4 \pi q^2}{9} \left[\frac{3}{2D + d} + \frac{1}{d} + \frac{4}{F} + \frac{4}{\delta} \right]$$

$F = 5{,}08.10^5$ dynes cm^{-1} $d = 0{,}527.10^5$ dynes cm^{-1}
$D = 0{,}269.10^5$ dynes cm^{-1} $S = 0{,}458.10^5$ dynes cm^{-1}
$P_a = 0{,}39$
$q = 0{,}57.10^{-10}$ ues.
$\mu_{CH} = 0{,}60$ D pour $l_{CH} = 1{,}06$ Å
$\mu_{CH} = 0{,}62$ D $l_{CH} = 1{,}09$ Å

Benzène :

$$P_a = \frac{24 \pi q^2}{9} \left[\frac{1}{f} + \frac{1}{2d} + \frac{3}{4F + 4D + 2d} + \frac{2}{P} \right]$$

$F = 7{,}6.10^5$ dynes cm^{-1} $f = 5.10^5$ dynes cm^{-1}
$D = 0{,}69.10^5$ dynes cm^{-1} $d = 0{,}70.10^5$ dynes cm^{-1}
$P = 0{,}23.10^5$ dynes cm^{-1}

Dans le cas du benzène les valeurs de P_a données par les tables de Landolt présentent entre elles des écarts considérables. Nous indiquons ces valeurs dans le tableau ci-contre et pour chacune d'elles la valeur correspondante du moment de la liaison CH.

P_a	1,9	1,1	0,55
$q.10^{10}$ ues	0,62	0,47	0,33
$\mu_{CH} \times 10^{18}$	0,67	0,57	0,36

Acétylène :

$$P_a = \frac{8 \pi q^2}{9} \left(\frac{1}{F} + \frac{2}{D} \right)$$

$F = 5{,}92.10^5$ dynes cm^{-1}
$D = 0{,}136.10^5$ — —
$P_a = 1{,}3.$
$q = 0{,}85.10^{-10}$ ues.
$\mu_{CH} = 0{,}9$ D.

On voit d'après ces nombres que le moment de la liaison CH est intimement lié au degré d'hybridation du carbone, et que le moment croît au fur et à mesure que ce dernier perd son caractère p.

Il ne peut être question d'entrer dans les controverses auxquelles ont donné lieu la valeur et surtout le sens du moment de la liaison CH (13), car notre calcul ne permet aucune conclusion quant aux polarités respectives des atomes C et H.

On admet généralement depuis Coulson (14) que la direction du moment de la liaison CH dans CH_4 correspond aux polarités C^+H^-. Walsh (15) pense qu'il y aurait inversion du signe du moment lorsqu'on passe de CH_4 à C_2H_4, et prévoit que le moment CH dans l'éthylène sera faible. Nous trouvons cependant ici une valeur relativement élevée : (0,60 D). L'indétermination de la P_a du benzène rend difficile une comparaison. Il semble cependant que le moment de la liaison CH dans le benzène est peu différent du moment de CH dans l'éthylène. Ceci serait à rapprocher du fait que les constantes de liaison sont très voisines dans les deux cas.

Le moment de CH dans l'acétylène est élevé et le caractère acide des hydrogènes lui attribue la polarité C^-H^+.

Conclusion. — La méthode de calcul qui vient d'être exposée ne permet donc pas de résoudre complètement le problème de la liaison CH. Notons cependant que la valeur du moment de CH calculée pour CH_4 se rapproche beaucoup de celle donnée par Foley (16) qui trouve 0,307 D. Peut-on en conclure que les moments trouvés pour l'éthylène, le benzène et l'acétylène ont quelque valeur ?

Notons seulement que notre méthode a l'avantage de pouvoir les atteindre aisément et qu'elle montre que la contribution à P_a des déformations de valence perpendiculaires à la direction d'une chaîne ou au

plan d'un cycle est beaucoup plus importante que celle due aux variations de longueur de la liaison. Ceci est particulièrement frappant pour le benzène où P est environ trente fois plus petit que les constantes de force des liaisons CC et CH.

Ainsi dans le cas de molécules assez compliquées, on pourrait tenter un calcul approché de P_a en ne retenant que les seules déformations de valence, en partant des charges effectives calculées sur des molécules plus simples avec des atomes dans le même état de valence. La méthode serait au moins aussi bonne que celle qui consiste à attribuer *a priori* à P_a une valeur égale à 15 % de P_e ([17]).

— — —

BIBLIOGRAPHIE

(1) Van Vleck. — *Electric and Magnetic susceptibilities*, pp. 45 et 59.
Dennison. — *Phil. Mag.*, 1926-1-495.
Thorndike, Wells et Bright Wilson. — *J. Chem. Phys.*, 1947-15-157.
Thorndike. — *J. Chem. Phys.*, 1947-15-868.
(2) Barriol. — *Thèse Sciences*, 1946, Paris.
Eyring, Walter et Kimball. — *Quantum Chemistry*, chap. X et XIV.
(3) Herzberg. — *Infra-Red and Raman Spectra*, p. 145.
(4) Herzberg. — *Idem*, p. 168.
(5) Herzberg. — *Idem*, p. 365.
(6) Errera. — *Polarisation diélectrique*, p. 29.
(7) Mac Alpine et Smyth. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933-55-453.
(8) Grove et Sugden. — *J. Chem. Soc.*, 1939-1094.
(9) Cartright et Errera. — *Proceed. Roy. Soc.*, 1936-154-138.
(10) Niini. — *Ann. Acad. Sci. Fennicae*, 1936-A 46, n° 1, cité dans *Tables Annuelles de constantes*, n° 32-1, p. 6.
(11) Landolt-Bornstein. — 6 Auflage, 3 Teil, 1 Band, p. 515.
(12) Wheland. — *The theory of resonance.*
(13) Gent. — *The polarity of the CH bond Quart. Reveiws*, 1948-2-383.
(14) Coulson. — *Trans. Farad. Soc.*, 1942-38-433.
(15) Walsh. — *Trans. Farad. Soc.*, 1947-43-60 ; Discussions of the Faraday Society : *The labile Molecule*, 1947-2-18.
(16) Foley. — *Phys. Rev.*, 1946-69-628.
(17) *Tables annuelles de constantes*, n° 32.

ULTRA-FILTRATION ET ÉLECTROSTRICTION

par Mlle S. TRAUTMANN et L. AMBARD

Manuscrit reçu le 11-1-52

SOMMAIRE

Les résultats variés obtenus en filtrant une solution saline sont dus à un effet électrostatique de la membrane laquelle freine relativement l'un des ions, l'autre ne faisant que suivre le sort du premier.

Mac Bain et Kistler ont montré entre les années 1930-1936, que lorsque l'on filtre des solutions salines sur un film de collodion, une proportion notable du sel contenu dans la solution est retenue au-dessus de la membrane, que cette proportion augmente avec l'agitation du filtre, la vitesse de filtration et la dilution de la solution et qu'enfin, toutes choses restant égales par ailleurs, elle varie avec la nature du sel mis en solution.

Nous avons repris la question de la filtration des sels, en faisant usage de membranes de cellophane mince (2 centièmes de millimètre d'épaisseur) dont les caractéristiques filtrantes sont plus stables que celles des films de collodion. Notre dessein était d'étudier le mécanisme d'arrêt des sels au-dessus des membranes filtrantes. Nous nous sommes rendus compte que la compréhension de ce mécanisme exige qu'on ne se contente pas de filtrer des solutions ne contenant qu'un sel, comme l'avaient fait nos devanciers, mais encore que l'on filtre des solutions contenant deux sels, et que d'autre part, on confronte les données de l'ultra-filtration des sels avec les données de l'électrostriction de l'eau par les ions.

C'est le mécanisme de l'arrêt partiel des sels au-dessus d'une membrane filtrante que nous étudierons ici, en faisant état uniquement de documents personnels.

***

Lorsque l'on filtre une solution saline sur une membrane de cellophane, on constate que la concentration du filtrat est inférieure à celle de la solution mère. Nous allons montrer que ce fait n'est pas dû à une adsorption partielle du sel par la membrane filtre, mais bien à une rétention partielle du sel au-dessus de la membrane.

Dans un appareil d'une contenance de 800 cc nous introduisons 750 cc d'une solution contenant 100 milligr. de NaCl par litre. Nous en filtrons 40 cc et nous constatons que ce filtrat ne contient que 70 milligr. de NaCl par litre. On vide le filtre et on y remet aussitôt 750 cc d'une solution identique à la première. Nous filtrons à nouveau 40 cc et dans ce filtrat nous ne retrouvons encore que 70 milligr. de NaCl par litre. Il est évident que si la différence de concentration de 30 % entre filtrat et solution mère, observée lors de la première filtration, résultait d'une adsorption saline de la membrane, nous ne saurions retrouver cette même différence lors de la seconde filtration, toujours pratiquée sur la même membrane, mais alors supposée imprégnée de sel.

Nous appellerons désormais Indice de Rétention (I.R.) la différence de concentration exprimée en %, qui existe entre le filtrat et la solution mère, cette dernière étant prise comme élément de référence.

Comme au cours de la filtration, la concentration du liquide situé sur le filtre augmente progressivement, notre calcul de I.R. se trouve entaché d'une erreur. Nous avons rendu celle-ci presque négligeable, en arrêtant systématiquement la filtration dès que nous avions obtenu un filtrat représentant 5 à 6 % de la solution mère.

***

Pour établir correctement un indice de rétention il faut agiter constamment le liquide pendant que l'on filtre. Dès que du liquide sort de l'appareil, la solution située au-dessus de la membrane se concentre du fait de l'arrêt partiel du sel. Si nous n'agitons pas, le sel retenu s'accumulera au voisinage même de la membrane, de sorte que le filtrat proviendra d'une solution qui est *beaucoup plus concentrée* que ne l'était la solution mère. Au contraire, si nous agitons, le sel retenu sera constamment réparti dans la masse du liquide mis à filtrer, de sorte que notre filtrat proviendra alors d'une solution dont la concentration est voisine de la concentration initiale de la solution mère ; ceci étant d'autant plus vrai que l'on interrompra la filtration plus tôt, par exemple dès l'obtention d'un filtrat représentant de 5 à 6 % de la totalité du liquide mis à filtrer. Le document suivant montre l'effet de l'agitation.

La vitesse de filtration restant constante et égale à 136 cc de liquide par heure, on imprime au liquide une agitation progressivement croissante, par des oscillations de plus en plus fréquentes du filtre autour d'un de ses grands

axes (le filtre étant un disque de cellophane reposant horizontalement sur une armature solide).

Nombre des oscillations du filtre par minute	0	20	30	80
NaCl en mgr. par litre de la solution-mère	100	100	100	100
NaCl en mgr. par litre du filtrat	95	74	70	70
Indice de rétention calculé (I.R.)	5	26	30	30

On voit par ces résultats, qu'avec l'appareil dont nous nous servons, 30 oscillations par minute assurent une agitation optimale, et c'est pourquoi toutes les expériences qui vont suivre seront réalisées avec cette agitation.

Pour établir correctement un indice de rétention, il convient encore de filtrer le plus rapidement possible. Cette nécessité résulte de ce que toute opération de filtration est concomitante, quoique nous fassions, d'un processus de diffusion. Or celui-ci tend à égaliser la concentration du corps dissous de part et d'autre de la membrane, alors qu'inversement la filtration proprement dite tend à arrêter le corps dissous au-dessus de la membrane. Ce que nous mesurons sous la rubrique d'indice de rétention, n'est donc que la somme algébrique de deux effets antagonistes, et si nous voulons mesurer électivement un effet de filtration, il faut filtrer vite, afin de minimiser le plus possible l'effet de la diffusion, dont l'importance est fonction du temps. C'est ce qu'illustre bien le document qui va suivre.

L'agitation du liquide mis à filtrer restant constante, du fait que le nombre des oscillations du filtre est toujours de 30 par minute, on fait varier la vitesse de filtration en faisant varier la pression exercée.

Pression sous laquelle on filtre, en kg.	0,9	2,2	3,5	4,4
c. c. de liquide filtré par heure	37	90	136	168
NaCl en mgr. par litre de la solution-mère	99	99	99	101
NaCl en mgr. par litre du filtrat	89	77	69	67
Indice de rétention calculé	10	22	30	34

Etant donné que l'indice de rétention varie avec la vitesse de filtration, nous avons été obligés, pour être en droit de comparer nos expériences, d'adopter une vitesse de filtration standard. Pour des raisons d'ordre pratique, nous avons choisi celle réalisée par une pression de 3.5 kilogrammes.

***

Les questions d'ordre technique ayant été précisées, nous allons relater quelques-uns des résultats que l'on obtient en filtrant des solutions salines dans des conditions expérimentales variées.

A. Filtration de solutions ne contenant qu'un sel.

a) *Influence de la concentration du sel.*

Lorsque l'on filtre des solutions d'un même sel à des concentrations différentes, on constate que l'indice de rétention, c'est-à-dire la proportion du sel retenu au-dessus du filtre, augmente constamment avec la dilution de la solution. Cette règle ne semble pas comporter d'exception. En voici deux exemples.

Milligrammes de NaCl par litre			
Dans la solution-mère	500	100	50
Dans le filtrat	460	72	28
Pourcentage de NaCl retenu (I.R.)	8	28	44

Milligrammes de Na_2SO_4 par litre					
Dans la solution-mère	2400	1200	480	240	120
Dans le filtrat	2240	951	213	62	18
Pourcentage de Na_2SO_4 retenu (I.R.)	7	27	55	75	85

b) *Influence de la nature des ions en solution.*

Si l'on opère avec des solutions contenant toutes 1,7 millimolécule-gramme d'un sel donné par litre, et dans des conditions standard d'agitation et de vitesse de filtration, les résultats obtenus diffèrent selon la nature du sel en solution.

Dans le cas où l'on use de sels composés d'ions de même valence, qu'ils soient tous monovalents, ou tous divalents, on constate que leurs indices de rétention sont sensiblement les mêmes. Ainsi pour KCl, NaCl, LiCl, KI, c'est-à-dire pour les sels composés d'ions monovalents, on retrouve des indices de rétention qui à ± 1 % près, sont tous égaux et de 30 ; pour les sels composés de deux ions divalents, nous trouvons un indice qui est de 27 pour $FeSO_4$, de 30 pour $MgSO_4$ et de 28 pour $CuSO_4$.

Lorsque, dans les mêmes conditions expérimentales, on opère avec des sels constitués par des ions monovalents et un ion polyvalent, on observe ce qui suit. Si l'ion polyvalent est l'anion, la filtrabilité du sel est minime : l'indice de rétention étant d'environ 75 % pour K_2SO_4, Na_2SO_4, Na_2HPO_4, par exemple ; tandis que si l'ion polyvalent est le cation, la filtrabilité du sel est très grande : l'indice de rétention étant approximativement de 1 % pour $CaCl_2$ et $MgCl_2$ par exemple.

Le tableau numérique suivant résume l'ensemble de ces constatations expérimentales (*).

Sels constitués par des ions de même val.	Indice de rétent.
a) monovalents ; KCl, KI, NaCl, LiCl	30
b) divalents : $FeSO_4$, $MgSO_4$, $CuSO_4$	environ 30
Sels constitués par des ions de valences inég.	
a) l'anion est polyvalent : K_2SO_4, Na_2SO_4, Na_2HPO_4	environ 75
b) le cation est polyvalent : $CaCl_2$, $MgCl_2$	1

(*) Dans ce tableau, nous n'avons pas mentionné l'indice de rétention de KIO_3, lequel est de 45, donc notablement plus élevé que celui des sels formés d'ions monovalents. Mais cette anomalie n'est sans doute qu'apparente et probablement explicable par le fait que IO_3 est un ion monovalent complexe.

B. Filtration de solutions contenant deux sels.

Montrons d'abord, à l'aide d'un exemple, comment on procède à ce genre d'expériences. On prépare une solution contenant 1,7 millimolécule gramme de NaCl par litre et on mesure l'indice de rétention de ce sel : on trouve qu'il est de 30. Ensuite, à un litre de cette solution saline on ajoute 1,7 molécule gramme de KI à l'état anhydre et l'on mesure à nouveau l'indice de rétention de NaCl. On constate alors que cet indice s'est abaissé à 19. Vu que la petite quantité de KI introduite dans la solution n'a pu en modifier sensiblement le volume, c'est à la présence même de KI que nous devons attribuer la chute de l'indice de rétention de NaCl.

Toutes les expériences de ce type montrent d'abord que l'addition d'un sel B à la solution d'un sel A diminue l'indice de rétention du sel A et que, du moins dans une large zone expérimentale, l'effet du sel B vis-à-vis de la rétentiion du sel A augmente avec la quantité du sel B introduite dans la solution. En voici un exemple. Dans l'expérience que nous allons relater, on filtre des solutions de sulfone-phénol-Phtaléine (S.P.P.) de même concentration, auxquelles on ajoute des quantités croissantes de NaCl.

Substances dissoutes dans 1 litre de la solution-mère		Quantité de S.P.P. contenue dans 1 l. de filtrat	Proportion de S.P.P. retenue (I.R.)
S.P.P.	NaCl		
10 mill. gr.	+ 0,000 gr	1,4 mill. gr.	86 %
10 mill. gr.	+ 0,010 gr	1,7 mill. gr.	83 %
10 mill. gr.	+ 0,100 gr	3,3 mill. gr.	67 %
10 mill. gr.	+ 1,000 gr	8,7 mill. gr.	13 %
10 mill. gr.	+ 6,000 gr	10,0 mill. gr.	0 %

Les expériences du même type montrent encore, que lorsqu'à la solution d'un sel A on ajoute un sel B, l'effet exercé par le sel B sur l'indice de rétention du sel A est minime, si le sel B n'est formé que d'ions monovalents, et au contraire très important si le sel B contient un ion polyvalent. Nous allons préciser ces faits par quelques exemples.

a) *On ajoute à la solution d'un sel A un sel B constitué par des ions monovalents.*

Comme nous l'avons vu précédemment, lorsqu'à un litre d'une solution contenant 1,7 millimolécule-gramme de NaCl, on ajoute 1,7 millimolécule-gramme de KI, l'indice de rétention de NaCl s'abaisse de 30 à 19, c'est-à-dire de 10 % de sa valeur initiale. On obtiendrait d'ailleurs exactement le même résultat au point de vue quantitatif, si au lieu d'ajouter du KI à la solution de NaCl on y ajoutait du KCl.

b) *On ajoute à la solution d'un sel A un sel B dont l'un des ions est polyvalent.*

Les expériences qui vont suivre sont conduites comme les précédentes. Les solutions du sel A sont tantôt du NaCl, du KCl ou du KI, dont nous savons que les indices de rétention sont tous de 30 lorsque ces sels sont dissous à raison de 1,7 millimolécule-gramme par litre. A un litre de ces solutions de ces sels A on ajoute 1,7 millimolécule-gramme d'un sel B anhydre contenant un ion polyvalent. Les résultats obtenus dans ces conditions sont indiqués dans le tableau suivant :

La solution-mère contient	NaCl		1,72	M. mol. ‰	+	gluconate de Ca		1,71	M. mol.
Le filtrat contient	NaCl		1,76						
Différence	NaCl	+	0,04						
Différence pour cent	NaCl	+	2,3						
La solution-mère contient	KI		1,67	M. mol. ‰	+	$MgCl_2$		1,71	M. mol.
Le filtrat contient	KI		1,67	» »		$MgCl_2$		1,72	M. mol.
Différence	KI		0			$MgCl_2$	+	0,01	
Différence pour cent	KI		0			$MgCl_2$	+	0,006	
La solution-mère contient	KCl		1,7	M. mol. ‰	+	K_2SO_4		1,7	M. mol.
Le filtrat contient	KCl		1,87	» »		K_2SO_4		0,42	»
Différence	KCl	+	0,17			K_2SO_4	—	1,28	
Différence pour cent	KCl	+	10			K_2SO_4	—	75	
La solution-mère contient	NaCl		1,7	M. mol. ‰	+	Na_2HPO_4		1,73	M. mol. ‰
Le filtrat contient	NaCl		1,86	» »		Na_2HPO_4		0,43	»
Différence	NaCl	+	0,16			Na_2HPO_4	—	1,30	
Différence pour cent	NaCl	+	9			Na_2HPO_4	—	75	

Ces expériences montrent que lorsque le sel B contient un ion polyvalent, son effet sur la filtrabilité du sel A est si intense que la rétention du sel A est non seulement diminuée, mais même qu'elle se trouve annulée. Mieux encore la concentration du sel A peut être plus élevée dans le filtrat qu'elle ne l'était dans la solution mère.

Le tableau numérique qui va suivre permettra de chiffrer l'effet d'un sel contenant un ion polyvalent par rapport à celui d'un sel qui n'est formé que d'ions monovalents.

		I.R. de KIO_3
La solution contient	KIO_3 1,7 M. mol. °/oo + $CaCl_2$ 0,000 M. mol. °/oo	45
	KIO_3 1,7 M. mol. °/oo + $CaCl_2$ 0,025 M. mol. °/oo	39
	KIO_3 1,7 M. mol. °/oo + $CaCl_2$ 0,050 M. mol. °/oo	36
	KIO_3 1,7 M. mol. °/oo + $CaCl_2$ 0,075 M. mol. °/oo	34
	KIO_3 1,7 M. mol. °/oo + $CaCl_2$ 0,150 M. mol. °/oo	26

Nous savions que l'addition de 1,7 millimolécule-gramme de KI à un litre d'une solution contenant 1,7 millimolécule-gramme de NaCl abaisse l'indice de rétention de ce sel de 30 à 19, soit de 40 % de sa valeur initiale. Nous constatons maintenant que pour obtenir la même réduction de 40 % de l'indice de rétention de KIO_3 (sel A), soit une réduction de l'indice de 45 à 26, il a suffi de 0,15 millimolécule-gramme d'un sel B contenant un ion polyvalent.

Cette expérience appelle toutefois une remarque : au lieu de prendre comme sel A un sel composé d'ions monovalents simples, ainsi que nous l'avions fait jusqu'ici, nous avons pris KIO_3, dont l'anion monovalent est complexe ; ainsi s'explique que l'indice de rétention de ce sel en solution à la concentration standard de 1,7 millimolécule-gramme par litre est de 45 et non pas de 30 comme pour les autres sels à ions monovalents simples. Mais cette remarque étant faite, la signification de notre expérience garde entièrement sa valeur.

C. Filtration d'une solution contenant un sel et un non-électrolyte.

La solution contient	NaCl	1,72 M. mol.	+	Glucose	1,66 M. mol.
Le filtrat	NaCl	1,21 M. mol.	+	Glucose	1,58 M. mol.
Différence	NaCl	— 0,51 M. mol.	+	Glucose	— 0,08 M. mol.
Différence pour cent	NaCl	— 30	+	Glucose	— 5
La solution contient	NaCl	1,64 M. mol.	+	Saccharose	1,60 M. mol.
Le filtrat contient	NaCl	1,11 M. mol.	+	Saccharose	1,45 M. mol.
Différence	NaCl	0,53 M. mol.	+	Saccharose	0,15 M. mol.
Différence pour cent	NaCl	— 32	+	Saccharose	— 9

Par ces exemples on voit que l'addition d'un non-électrolyte à une solution saline ne diminue pas la rétention du sel, contrairement à ce qui a lieu, lorsqu'à la solution d'un sel A on ajoute un sel B.

* * *

Pour analyser le mécanisme de la filtration des sels, nous devons d'abord évaluer leur vitesse de filtration. Nous l'estimerons par rapport à celle de l'eau, que nous maintiendrons fixe en opérant dans des conditions expérimentales standard.

L'expérience montre que si, à la même température et sous la même pression, on filtre d'une part de l'eau, et d'autre part des solutions salines diverses, la quantité d'eau qui sort du filtre dans l'unité de temps est sensiblement la même, sous la réserve que la concentration de la solution mise à filtrer n'excède pas 0,1 molécule-gramme par litre. Par conséquent, si au cours de certaines expériences, nous voyons varier, dans l'unité de temps la quantité de sel trouvée dans le filtrat, ce sera nécessairement parce que le sel aura filtré avec des vitesses différentes ; puisque la vitesse de filtration est demeurée constante.

Lorsque nous filtrons une solution concentrée, telle qu'une solution de NaCl à 6 °/oo par exemple, la concentration du filtrat est sensiblement identique à celle du liquide mis à filtrer. Ceci résulte évidemment de ce que les molécules de sel et d'eau ont filtré avec la même vitesse.

Lorsque nous filtrons une solution contenant 0,1°/oo de NaCl, nous constatons que la concentration du filtrat est de 30 % inférieure à celle du liquide mis à filtrer. Puisque la vitesse de filtration de l'eau n'a pas varié, c'est donc nécessairement que la vitesse de filtration du sel a fléchi de 30 % par rapport à la vitesse de filtration standard de l'eau.

Etant donné que ce que nous avons appelé antérieurement Indice de Rétention, est le rapport des concentrations du filtrat et de la solution mise à filtrer, on voit qu'un indice de rétention exprime directement la vitesse de filtration d'un sel, par rapport à une vitesse de filtration standard de l'eau.

Dans ce qui va suivre, nous assimilerons d'abord les effets de la filtration des sels à ceux d'un « effet-tamis ». Etant donné que les ions en solution s'entourent de coques d'eau plus ou moins rigides, nous supposerons que si différents sels filtrent avec des vitesses inégales, c'est parce que leurs coques d'eau — nous dirons dorénavant leurs sphères d'eau péri-ioniques — sont de rigidités inégales : ces rigidités, selon qu'elles sont plus ou moins grandes, freinant plus ou moins la filtration des ions eux-mêmes.

La formation des sphères d'eau péri-ioniques résulte d'une attraction de nature électrostatique que les ions dissous exercent sur l'eau qui les entoure. De cette notion nous allons tirer quelques déductions qui nous seront utiles pour analyser le mécanisme de la filtration des sels.

L'eau qui se trouve à la surface d'une sphère d'eau péri-ionique d'un rayon arbitraire standard est soumis à deux attractions de sens inverses : l'une émanant de l'ion situé au centre de la sphère d'eau, attire l'eau vers ce centre ; l'autre attire l'eau en sens contraire, car elle émane des ions situés en dehors de la sphère d'eau considérée. En définitive la rigidité d'une sphère d'eau péri-ionique sera fonction de la somme algébrique de deux attractions agissant en sens inverse.

Ceci étant rappelé, considérons deux solutions de concentrations différentes d'un même sel formé d'ions de même valence. A la surface des sphères d'eau péri-ioniques de rayon arbitraire standard, l'effet résultant de l'attraction émanant de l'ion situé au centre de la sphère d'eau est le même dans les deux solutions ; mais l'effet résultant de la force attractive des ions entourant la sphère d'eau diminue parallèlement à la dilution, puisque du fait d'une dilution les ions s'écartent les uns des autres. Il s'en suit que la rigidité d'une sphère d'eau péri-ionique augmente lorsque la concentration de la solution diminue.

Considérons encore une solution d'un sel dont les ions sont de valences inégales, les uns étant monovalents et les autres divalents. *A priori* la rigidité des sphères d'eau péri-ioniques des ions divalents doit être supérieure à celle des ions monovalents. Or à cet égard nous pouvons être directement renseignés par les données de l'électrostriction des solutions salines, laquelle se met en évidence de la manière suivante.

Dans 980 cm^3 d'eau, par exemple, on fait dissoudre 20 cm^3 d'un sel anhydre. L'observation montre que le volume de la solution ainsi obtenu est inférieur à 1.000 cm^3. On attribue ce fait à ce que l'eau, dont la structure à l'état pur est lacunaire, diminue de volume sous l'influence des forces attractives des ions dissous. Quant à un litre d'eau on ajoute 0,36 molécule-gramme de divers sels, on observe des « strictions » qui exprimées en cm^3, présentent les valeurs moyennes suivantes :

Sels mono-monovalents :	NaCl, KCl, etc	3 cm^3
Sels mono-divalents :	K_2SO_4, $CaCl_2$, etc	11 cm^3
Sels di-divalents :	$MgSO_4$, $CuSO_4$, etc	17 cm^3

Du point de vue qualitatif ces résultats sont conformes à ce que nous pouvions prévoir : l'effet électrostrictif des ions divalents est supérieur à celui des ions monovalents ; mais du point de vue quantitatif ils montrent un fait inattendu : l'effet électrostrictif d'un ion divalent est très supérieur à celui de deux ions monovalents. En effet, l'effet électrostrictif de deux ions monovalents étant de 3, celui d'un ion divalent se trouve être de 11 − 3 = 8 ; nous verrons ultérieurement la grande importance de ce fait.

Ceci étant posé, confrontons nos résultats expérimentaux avec notre conception de l'ultra-filtration des sels.

Lorsque nous avions filtré des solutions de NaCl et de K_2SO_4 de concentrations différentes, nous avions vu que l'indice de rétention diminue, autrement dit que la vitesse de filtration du sel s'élève quand la concentration de la solution mise à filtrer augmente. D'autre part nous avions encore constaté que l'addition d'un sel A à la solution d'un sel B diminue l'Indice de rétention du sel B, c'est-à-dire augmente la vitesse de filtration. Ces deux faits, d'ailleurs tout à fait généraux sont conformes à notre théorie, puisque concentrer une solution ou bien ajouter un sel A à la solution d'un sel B, a pour effet de diminuer la rigidité des sphères d'eau péri-ioniques. Par contre nous allons trouver notre conception en contradiction avec les faits expérimentaux, lorsque nous confronterons les résultats des filtrations de certains sels dont l'un des ions est divalent et les autres monovalents.

Au point de vue de la rigidité des sphères d'eau péri-ioniques, K_2SO_4 et $CaCl_2$ présentent une grande analogie, car tous deux sont constitués par un ion divalent et deux ions monovalents. On aurait donc pu s'attendre à ce que leurs filtrabilités fussent du même ordre de grandeur. Or il n'en est rien, tout au contraire. La filtrabilité de K_2SO_4 est très médiocre, avec un Indice de rétention de 85, alors que celle de $CaCl_2$ est presque parfaite, avec un Indice de rétention presque nul. Et ce n'est pas là un fait isolé, car Na_2HPO_4 se comporte comme K_2SO_4 et $MgCl_2$ se comporte comme $CaCl_2$. Il nous faut donc ou abandonner notre théorie ou la modifier. Modifions-la, en supposant, si singulier que cela paraisse, que l'effet de la rigidité des sphères péri-ioniques ne vaille que pour les anions, celui des cations étant négligeable. Nous allons voir que cette nouvelle conception se conciliera avec tous nos résultats expérimentaux.

Lorsque nous filtrons K_2SO_4 et $CaCl_2$, ce sont les anions SO^{4--} et Cl qui, d'après notre nouvelle conception, doivent régler la vitesse de filtration des sels en question. Comme la rigidité de la sphère d'eau péri-ionique de SO^{4--} est beaucoup plus grande que celle de Cl^-, K_2SO_4 devra filtrer beaucoup plus lentement que $CaCl_2$. C'est précisément ce qui a lieu et qui nous avait tellement frappé.

D'après les données de l'électrostriction des sels, l'effet strictif d'un ion divalent est très supérieur à celui de deux ions monovalents. Par conséquent la rigidité de la sphère d'eau péri-ionique de SO^{4--} devra être beaucoup moindre lorsque SO^{4--} sera couplé avec un ion divalent, que lorsqu'il sera couplé avec deux ions monovalents. C'est ce que vérifie l'expérience. Alors que K_2SO_4 filtre très lentement, comme l'indique son indice de rétention de 85, $MgSO_4$, $FeSO_4$, $CuSO_4$ filtrent beaucoup plus vite, comme l'indique leurs indices de rétention de 30, 28 et 30.

Pour la même raison la rigidité de la sphère péri-ionique des Cl^- sera beaucoup moindre lorsque ceux-ci seront couplés avec Ca^{++} divalent, que lorsqu'ils seront couplés avec Na^+ monovalent. Donc $CaCl_2$ doit filtrer beaucoup plus vite que NaCl et c'est encore ce que vérifie l'expérience : l'Indice de rétention de $CaCl_2$ n'étant que de 1 alors que celui de NaCl est de 30.

Ainsi ce qui était incompréhensible, lorsque pour expliquer la filtrabilité des sels, on tenait compte de la rigidité des sphères d'eau péri-ioniques de tous les ions, devient clair, lorsque l'on ne tient plus compte que de celle des anions. Mais il est alors évident qu'il ne faut plus songer à un « effet-tamis » pour expliquer la filtrabilité des sels. Il faut l'attribuer à un effet électrostatique de la membrane : la théorie étant en définitive la suivante. La membrane porte des charges électriques positives ; de ce fait elle attire les anions et freine leur marche lors de leur passage dans les canaux de la membrane. Ce freinage, et ceci est un phénomène capital, est d'autant plus important que la coque d'eau péri-anionique est plus rigide. Quant au cation il ne fait que suivre le sort de l'anion.

BIBLIOGRAPHIE

Mac Bain et Kistler. — *J. of Gener. Physiol.*, 1928, XII, p. 187.

Erschler. — *Kolloïd Zeitschr.*, 1934, tome 68, p. 289.

S. Trautmann. — *C. R. Soc. de Biol.*, 1945, tome 140, p. 889.

S. Trautmann. — *Archives des Sciences Physiologiques*, 1947, tome 1, p. 275.

S. Trautmann. — *La Biologie Médicale*, 1948, nos 11-12.

E. Darmois. — Qu'est-ce qu'un ion électrolytique ? *J. de Phys.*, 1941, pp. 1-12.

E. Darmois. — Mobilité des ions. *J. de Chimie Physique*, 1946, p. p. 1-21.

J. Duclaux. — *L'Ultra-filtration*, 2 volumes, 1945-1946, Hermann Editeurs, Paris.

Girard. — *Comptes Rendus*, 159, 1914, p. 376.

SPECTRES DE VIBRATION DE SELS D'AMMONIUM CRISTALLISÉS

par Lucienne COUTURE-MATHIEU et Jean-Paul MATHIEU
Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire des Recherches Physiques

Manuscrit reçu le 18-1-52

SOMMAIRE

L'étude de l'effet Raman dans les monocristaux cubiques de fluosilicate, chlorostannate, chlorure, bromure, et iodure d'ammonium, fournit des renseignements sur la symétrie et l'orientation des ions NH_4.

Le spectre de vibration de l'ion NH_4^+ est encore imparfaitement connu ([18]) ; c'est qu'on ne peut l'étudier que dans des états condensés, solutions ou cristaux. Dans le premier cas, le solvant a une grande influence : ainsi la bande d'absorption infra-rouge à 1,03 μ, caractéristique de la liaison N-H, disparaît dans les solutions aqueuses de composés où l'azote est tétracoordiné ([16]). Dans les cristaux, il faut que l'entourage de l'ion complexe dont on veut étudier la symétrie propre ait une symétrie au moins égale à celle-ci. Si donc, comme on l'admet en mécanique ondulatoire, l'ion NH_4^+ a la structure d'un tétraèdre régulier, sa symétrie T_d ne peut être conservée que dans des cristaux cubiques.

Nous nous proposons de donner ou de compléter dans ce mémoire les résultats de l'étude expérimentale du spectre Raman pour les monocristaux cubiques des sels d'ammonium suivants : fluosilicate, chlorostannate, chlorure, bromure et iodure, et de chercher ce que ces résultats peuvent apporter à la connaissance de la structure de l'ion NH_4^+ et des transformations qui se produisent aux points de transition des cristaux qui en possèdent.

Nous avons utilisé un spectrographe donnant une dispersion de 20 Å par mm vers 4.500 Å, en séparant les composantes verticales et horizontales des vibrations diffusées au moyen d'un prisme de Wollaston. Les radiations excitatrices étaient les raies 4.047 Å et 4.358 Å du spectre du mercure.

Les cristaux ont été obtenus par évaporation lente de leurs solutions aqueuses (*) à la température constante de 18° C. Ils étaient taillés en forme de parallélépipèdes ayant un volume de l'ordre du cm³ et une orientation déterminée par rapport aux axes de symétrie du cube. Dans ces conditions, la mesure du facteur de dépolarisation de la lumière diffusée par le cristal dans une seule orientation bien choisie permet de déterminer le type de symétrie de toutes les vibrations du spectre, comme nous l'avons montré ([8]).

(*) Ces solutions étaient additionnées de ClH pour la préparation de $(SnCl_6)(NH_4)_2$, d'urée pour celles de Cl NH_4 et de $BrNH_4$.

FLUOSILICATE ET CHLOROSTANNATE D'AMMONIUM

1) *Prévisions théoriques.* — Ces deux composés : $(Si\,F_6)(NH_4)_2$ et $(SnCl_6)(NH_4)_2$ donnent des cristaux cubiques de même structure au-dessus de 13° C. Cette température est un point de transformation pour le fluosilicate : au-dessous de 13° C, il cristallise dans le système hexagonal.

Aucun de ces cristaux ne possède probablement de point de transition de seconde espèce ; dans le domaine des ondes kilométriques, M. le professeur R. Freymann n'a trouvé aucune anomalie de la constante diélectrique du chlorostannate entre la température ordinaire et celle de l'air liquide.

Les cristaux cubiques ont pour groupe infini O_h^5 — Fm3m ([31]). La maille élémentaire contient une molécule, Z = 1. Les atomes ont pour symétrie propre : Si (ou Sn) = O_h, F (ou Cl) = C_{4v}, N = T_d. Quant aux atomes H, on sait que les rayons X ne permettent pas de les localiser. Nous supposerons qu'ils sont placés de façon que la symétrie O_h^5 soit conservée : ils sont alors situés sur les axes ternaires, leur symétrie propre est C_{3v} et l'ion NH_4^+ a la symétrie T_d.

Le tableau I ([22]) donne le dénombrement des degrés de liberté des familles d'atomes dans les vibrations fondamentales actives dans la diffusion ; le classement de ces vibrations dans les trois types de symétrie (notation de Placzek) et leur séparation en vibrations de translation, de rotation et en vibrations internes, fondée sur l'individualité des ions complexes $(Si\,F_6)^{--}$, ou $(Sn\,Cl_6)^{--}$ et $(NH_4)^+$.

TABLEAU I

Type	C_{3v}	C_{4v}	T_d	O_h	Internes SiF_6	Internes NH_4	Externes trans.	Externes rot.
A_{1g}	1	1	0	0	1	1	0	0
E_g	1	1	0	0	1	1	0	0
F_{2g}	2	1	1	0	1	2	1	0

2) *Résultats expérimentaux.* — Le tableau II donne les résultats expérimentaux tirés du cas d'observation 3 *a* (*) pour le fluosilicate, du cas 2 *b* pour le chlorostannate. Il contient la fréquence $\Delta\nu$ des raies de RAMAN en cm^{-1}, leur aspect (*e* = étroite ; *d* = diffuse ; *b* = bande), leur intensité relative *I*, leur type déduit de leur polarisation, enfin leur attribution.

TABLEAU II

$(SiF_6)(NH_4)_2$ $\Delta\nu$	asp.	I	$(SnCl_6)(NH_4)_2$ $\Delta\nu$	asp.	I	Type	Attribution	
181	d	11,2				F_{2g}	Translation	
403	e	3,0	177	d	53	F_{2g}	ν_3	Internes de (SiF_6) ou $(SnCl_6)$
466	e	0,4	240	e	8	E_g	ν_2	
646	e	5,1	320	e	18	A_{1g}	ν_1	
1427	e	3,5	1407	e	2,2	F_{2g}	ν_4	Internes de (NH_4)
1701	d	1,5	1670	e	0,4	E_g	ν_2	
2835 à 2955	b	5,5	2800 à 2920	b	0,6	complexe	$2\nu_4$	
3233	d	10	3162	d	10	A_{1g}	ν_1	
3314	d	2,5	3245	d	1,3	F_{2g}	ν_3	

La mesure de l'intensité des raies a été faite en intégrant sur toute leur largeur.

Le spectre d'absorption infrarouge de ces cristaux en poudre a été étudié partiellement par M. le Professeur KETELAAR, qui nous a obligeamment communiqué les valeurs suivantes des maxima d'absorption :

$(Si F_6)(NH_4)_2$: 3.319 cm^{-1} $(Sn Cl_6)(NH_4)_2$: 3,242 cm^{-1}

En accord avec les prévisions théoriques, seules les vibrations de type F_{2g} sont actives dans l'absorption.

3) *Discussion des résultats.* — 1° On n'observe qu'une raie externe, comme le prévoit la théorie, dans le spectre du fluosilicate. Son homologue dans le spectre du chlorostannate est sans doute confondue à 177 cm^{-1} avec la raie de type F_{2g} due à l'ion $Sn Cl_6$.

2° Entre 403 et 646 cm^{-1} pour le fluosilicate, entre 177 et 320 cm^{-1} pour le chlorostannate, se trouvent les trois vibrations fondamentales des ions SiF_6 et $SnCl_6$, conformes par leur type aux prévisions de la théorie pour un assemblage en octaèdre régulier centré, ν_1, ν_2, ν_3 sont les notations de HERZBERG [18]. La relation [28] :

$$\nu_1^2 = \nu_2^2 + \frac{3}{2}\nu_3^2,$$

se vérifie à 2 % près dans le cas du chlorostannate, à 10 % près dans le cas du fluosilicate. L'hypothèse des forces de valence, sur laquelle est fondée la relation précédente, donne donc une moins bonne approximation dans le second composé.

3° De 1.400 à 3.300 cm^{-1}, on trouve cinq vibrations internes de NH_4^+. Quatre d'entre elles sont des raies de fréquences bien définies. Leur nombre et leur type s'accorde avec ce que prévoit la théorie pour un assemblage en tétraèdre régulier centré, de symétrie T_d, orienté de façon que ses axes ternaires coïncident avec ceux des cristaux.

Nous attribuons la bande large de 120 cm^{-1} que l'on observe vers 2.850 cm^{-1} à l'harmonique 2 ν_4, en nous fondant sur l'ordre de grandeur de sa fréquence et sur sa polarisation. Dans le cas du fluosilicate, en effet, les variations du facteur de dépolarisation de cette bande montrent qu'elle est due à des vibrations de types différents (E_g et A_{1g} ou F_{2g}), ce qui est conforme à la théorie. De plus, on doit admettre, d'après les règles de sélection [14], qu'à chacun de ces types correspond une bande et non une raie, ce qui explique la largeur de la bande résultant de leur superposition.

Les valeurs des fréquences fondamentales observées dans les deux cristaux sont plus élevées que celles qu'on admet en moyenne [18], vraisemblablement à partir des sels d'ammonium les plus courants, chlorure et bromure : ν_4 = 1.397, ν_2 = 1.685, ν_1 = 3.033, ν_3 = 3.134. La différence est surtout considérable pour les vibrations de valence ν_1 et ν_3. Nous l'attribuons à ce que chaque ion NH_4^+ est entouré par 12 atomes F ou Cl disposés avec la symétrie T_d de l'ion (fig. 1) et à une distance de l'atome d'azote beaucoup plus grande que dans les sels simples, comme le montrent les nombres suivants [31] :

FNH_4 : N — F = 2,66 Å,

$(SiF_6)(NH_4)_2$: N — F = 2,97 Å.

$ClNH_4$: N — Cl = 3,34 Å,

$(SnCl_6)(NH_4)_2$: N — Cl = 3,55 Å.

(*) Les notations relatives aux cas d'observation ont été définies dans le mémoire [8].

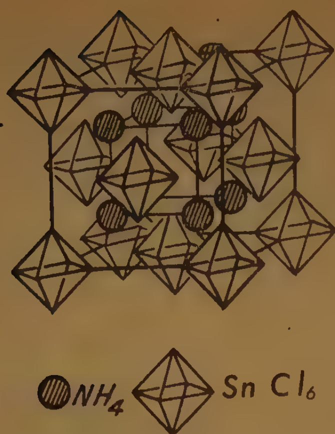


Fig. 1. — Structure du fluosilicate et du chlorostannate d'ammonium (d'après *Strukturberichte*).

Nous pensons donc que l'ion NH_4^+ est relativement peu perturbé par son entourage dans le chlorostannate et surtout dans le fluosilicate et que les fréquences observées dans ces composés se rapprochent de celles de l'ion supposé isolé.

Chlorure d'ammonium

4) *Prévisions théoriques.* — L'étude aux rayons X [34] montre que les atomes N et Cl sont disposés dans les cristaux cubiques de chlorure d'ammonium comme les ions Cs et Cl dans le chlorure de césium (groupe O_h^1 — P m 3 m, fig. 2). Cette disposition

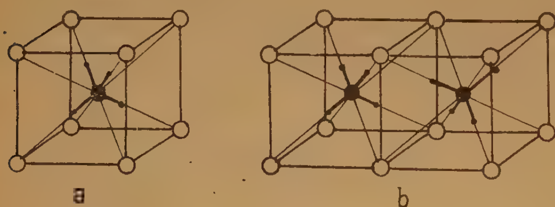


Fig. 2. — Disposition des tétraèdres NH_4 : *a*) dans le groupe T_d^1, *b*) dans le groupe O_h^5.

est la même dans la phase II, au-dessus de la température de transformation que possède le chlorure à 242,5° K (— 30,5° C) et dans la phase III au-dessous de cette température. L'arête de la maille élémentaire subit simplement un accroissement brusque de 1 % lorsqu'on passe au-dessus du point de transformation [11].

Toutefois, les atomes d'azote de $ClNH_4$ ne peuvent avoir la symétrie O_h comme les ions Cs dans Cl Cs, car chacun d'eux est entouré d'un tétraèdre d'atomes H. Le groupe de symétrie du cristal dépend des hypothèses faites sur la structure de l'ion NH_4^+ et sur son orientation. Il est différent dans la phase II et dans la phase III, comme on le verra plus loin.

A. Admettons que les ions NH_4^+ aient des positions d'équilibre bien définies.

1° S'ils ont la symétrie T_d du tétraèdre régulier, deux structures régulières sont possibles [25].

a) Tous les ions NH_4^+ sont parallèles. Il y a une molécule par maille (Z = 1) ; le groupe du cristal est T_d^1 (fig. 2 *a*).

b) Les ions NH_4^+ occupent les deux orientations possibles pour un tétraèdre régulier inscrit dans un cube (fig. 2 *b*). Le seul arrangement régulier illimité que l'on puisse former ainsi comprend une maille élémentaire double (Z = 2) ; le groupe du cristal est O_h^5. Il existe une famille de deux ions NH_4^+ et deux familles d'ions Cl^- de symétrie propre O_h.

c) Il se peut également que dans la forme à haute température, chaque ion NH_4^+ puisse occuper au hasard l'une ou l'autre des deux positions de la figure 2*b*. Cette hypothèse a été traitée en détail par Nagamiya [26].

2° Si les ions NH_4^+ sont déformés et ont une symétrie inférieure à T_d, la maille est nécessairement multiple et les groupes de symétrie possibles pour le cristal régulier deviennent nombreux. Nous avons examiné jadis [9] ceux qui se présentent lorsque le tétraèdre conserve un seul axe ternaire, ce qui pourrait se produire si l'un des atomes H se distinguait par la formation d'une liaison particulièrement forte avec un atome Cl.

B. Pauling [27] a suggéré que dans la forme à haute température, les ions NH_4^+ pourraient faire des mouvements de rotation autour d'axes répartis de façon isotrope. Cette hypothèse entraîne une isotropie de moyenne pour les ions NH_4^+ dans le cristal : symétrie propre des ions O_h (ou O) et pour le cristal groupe O_h^1 (ou O^3). Bauer [4] a envisagé la possibilité de rotations autour des axes ternaires, directions des liaisons N — H, ce qui conduit pour l'ion à la symétrie ternaire considérée plus haut du point de vue statique.

Pour Frenkel [15] il n'y aurait pas de rotation libre, d'orientation quelconque ou autour d'axes déterminés, mais les oscillations de rotation, ou librations, ordonnées au-dessous de la température de transition, deviendraient désordonnées au-dessus.

Pour essayer de faire un choix entre ces diverses possibilités, il faut examiner les données de l'expérience.

5) *Résultats expérimentaux.* — De beaux spectres de diffusion ont été obtenus par KRISHNAN sur des monocristaux de chlorure [20] et de bromure [21] d'ammonium, à diverses températures entre 85° K et 395° K, mais sans mesures de polarisation. Le spectre d'absorption infra rouge dans le domaine des fréquences propres de NH_4^+ a donné lieu à de nombreuses études, dont les plus récentes et les plus complètes sont dues à WAGNER et HORNIG [32, 33] et à BOVEY [6, 7]. Nous avions étudié précédemment le spectre RAMAN de monocristaux de chlorure et de bromure à la température ordinaire (phase II) en mesurant la polarisation des raies [9, 24]. Nous reprenons ici ces mesures en les étendant à la phase III, stable aux basses températures (*).

Les mesures à 85° K ont été faites en immergeant le cristal dans de l'azote liquide contenu dans un vase de DEWAR à parois transparentes. Dans les mesures à température plus élevée, le cristal est enfermé dans une boîte cubique de laiton représentée sur la figure 3. Il repose sur le socle de cuivre S

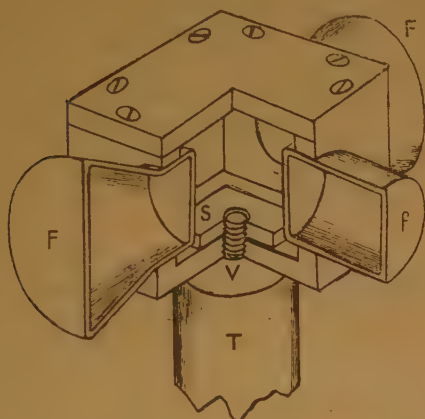


Fig. 3. — Dispositif expérimental pour l'étude des cristaux à basse température.

relié à une tige de cuivre T par un pas de vis V traversant la base de la boîte. La tige T plonge dans un DEWAR contenant de l'azote liquide. L'expérience montre qu'un état de régime s'établit et que la température du cristal prend au bout d'une heure environ une valeur constante à quelques degrés près, et d'autant plus basse que le diamètre de la tige est plus grand. La boîte de laiton est entièrement close ; la lumière excitatrice y pénètre par des fenêtres F et la lumière diffusée en sort par la fenêtre f. Ces fenêtres sont fermées par des glaces soudées à des manchons de verre dans lesquels on fait le vide, afin d'éviter le givrage.

Les spectres ont été observés dans les cas 1 et 2*b* [8]. Le tableau III résume les résultats obtenus. Les fréquences et l'aspect des raies sont en bon accord avec les données de KRISHNAN. Dans les régions du spectre voisines de 1.750 et de 3.050 cm^{-1}, nos observations n'étaient pas gênées, comme celles de KRISHNAN, par la présence de raies du mercure ; par contre, il nous était plus difficile d'observer les raies de basse fréquence dans le fond continu voisin du triplet bleu du mercure.

Le classement des raies en types A, E, F, donné dans le tableau III ne préjuge pas du groupe de symétrie du cristal cubique : il est en effet établi pour le groupe tétartoèdre T et la considération des éléments de symétrie des autres groupes du système cubique ne le modifie pas, car les règles de sélection ne sont pas changées [8].

Les figures 4 et 5 montrent des enregistrements microphotométriques des spectres à diverses températures.

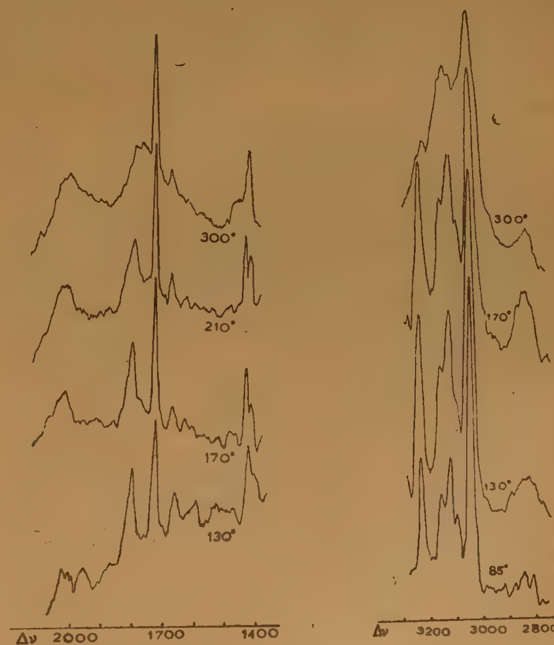


Fig. 4. Fig. 5.

Enregistrement de spectres du chlorure d'ammonium. Cas 2 *b*. 4) Composante horizontale de la lumière diffusée. 5) Composante verticale.

(*) Une partie des expériences sur le chlorure et le bromure à basse température ont été faites en collaboration avec M. R. MARTINEZ AGUIRRE [24].

TABLEAU III - $ClNH_4$

T = 85°K			T = 130°K			T = 170°K			T = 210°K			Type	T = 300°K			Type	Attr.
Δν	As.	I	Δν	As.	I	Δν	As.	I	Δν	As.	I		Δν	As.	I		
													88	d		E	
													143	d	27	F	
187	e	60	185	e	50	183	e	45	182	e	40	F	170	d		F	
													197	d		F	
1401	d	< 10	1400	d	6,5	1402	e	5,5	1401	e	4	F	1403	e	4.7	F	ν_4
1420	e	9,5	1423	e	9	1421	e	7	1419	e	4	anor.	1420	d	f	?	ν_4
													1440	d	t.f.		
1719	e	10	1720	e	10	1718	e	10	1713	e	10	E	1711	e	10	E	ν_2
1795	d	14	1797	d	11	1792	d	10,5	1790	d	7	F	1771	b	7,6	F	
1813	d	f	1824	d	f	1811	d	f				F					
						1835	d	f									
			2015	d	m	2025		5	2015 ;		4		1995	b	7,4	F	
2043	d	6	2045	d	m	2050	b	m	2045	b							
2055 2090	b	7	2085	d	mf	2080		mf	2080			comp					
2103	d	9															
2135	d	6															
2820 2880	b	2,5	2790 2880	b	2	2815 2875	b	2,5				comp.	2820 2850	b	6,5	comp.	$2\nu_4$
3047	d	I = 43	3045	d	I = 30	3045	d	I = 25				A	3042	d	I = 25	A	ν_1
3053	d	i = 10	3050	d	i = 10	3053	d	i = 10				F			i = 10	F	
3073	e	f	3067	e	f	3069	e	f				E ?					
3097	d	6	3093	d	6	3093	d	4				F	3115				
3126	d	13	3120	d	12	3124	d	10				F	3135				
3140	d	f	3132	d	f							F ?		b	30	F	ν_3
3163	d	11	3162	d	11	3162	d	9				anor.	3165				

6) *Discussion des résultats.*

A. *Spectre de basse fréquence.* — 1° A basse température, ce spectre ne contient qu'une raie forte à 186 cm^{-1} ; elle est de type F. C'est ce que l'on prévoit théoriquement ([22]) si, les ions NH_4^+ ayant la symétrie T_d et étant arrangés régulièrement, le groupe du cristal est T_d^1 ou O_h^5 (par. 4 *a*). Ce dernier groupe est d'ailleurs exclu par l'existence de la piézoélectricité ([2]), qui n'existe que si tous les tétraèdres sont semblablement orientés (fig. 2 *a*). La raie 186 cm^{-1} dans le groupe T_d^1 est due à la vibration des réseaux NH_4^+ et Cl^- l'un contre l'autre. Cette vibration est active en infrarouge où elle crée une absorption particulièrement intense ; c'est elle qui donne les rayons restants des halogénures alcalins. On n'a pas mesuré la fréquence d'absorption ou de réflexion pour $ClNH_4$ à basse température.

2° Au-dessus de la température de transformation, le spectre de basse fréquence renferme trois raies principales, fortes, larges, mais nettement séparées et de types bien définis. Leur intensité ne permet guère de regarder aucune d'elles comme harmonique. On peut en conclure, d'abord que la transformation conserve au cristal une structure régulière, au moins à petite distance ; ensuite, que cette structure est différente de celle qui existe à basse température.

Le spectre de réflexion infrarouge ([30]) a un maximum à 185 cm^{-1} ; en appliquant la correction de FORSTERLING, on trouve pour fréquence propre 145 cm^{-1}, tandis que le calcul par la formule de BORN ([5]) donne 131 cm^{-1}.

B. *Spectre de haute fréquence.* — Il est dû aux vibrations internes de l'ion NH_4. Il est beaucoup plus complexe que ceux du fluosilicate et du chlorostannate. Les fréquences que nous avons mesurées sont en bon accord avec celles que donne KRISHNAN. Il y a également une autre correspondance en accord avec les règles de sélection pour les cristaux cubiques : à toutes les raies de type F de nos spectres et à ces raies seulement, correspond une bande d'absorption infra-rouge ([32], [6]).

L'existence de raies de RAMAN de haute fréquence dont la polarisation est conforme aux règles de sélec-

tion pour les cristaux cubiques élimine l'hypothèse d'une rotation isotrope des ions NH_4 : dans ce cas, en effet, les résultats devraient être semblables à ceux qu'on obtient pour un liquide.

Les mesures à basse température nous obligent à abandonner l'interprétation que nous avions proposée [9] pour le spectre des vibrations internes de NH_4^+ à la température ordinaire. Cette interprétation était fondée sur les hypothèses suivantes : au-dessus de la température de transition, les cristaux de chlorure d'ammonium ont une structure parfaitement ordonnée ; les ions NH_4^+ ont une symétrie inférieure à T_d ; ainsi la maille est multiple et l'on peut expliquer la présence de plusieurs raies de basse fréquence ; enfin, les mouvements des divers ions NH_4^+ de la maille sont supposés couplés entre eux et ce couplage multiplie les fréquences observables. C'est cette dernière hypothèse que nous sommes conduits à rejeter : contrairement au spectre de basse fréquence, celui des vibrations internes de NH_4 n'est guère moins complexe au-dessous qu'au-dessus du point de transformation. Or, dans la phase III, tout porte à croire que le groupe du cristal est T_d^1 : il n'existe qu'un ion par maille et il ne peut y avoir de couplages.

La fréquence triple ν_4 donne une raie à 1.402 ± 1 cm^{-1}. Simple à basse température, elle s'élargit et se décompose à la température ordinaire :

Raman : 1403-1420-1440. Infrarouge : 1403-1445 [32], 1398-1435 [6]. Nous reviendrons plus loin sur la raie anormale 1.420 cm^{-1}.

La vibration double ν_2 donne une raie fine, dont la fréquence varie de 1.720 à 1.711 cm^{-1}. Même un abaissement de symétrie, s'il conserve au tétraèdre NH_4^+ un axe principal, ne doit pas la décomposer.

La vibration totalement symétrique ν_1 donne une forte raie de type A à 3.045 cm^{-1}. Elle est toujours accompagnée d'une raie de type F, dont la fréquence n'est supérieure que de 5 à 8 cm^{-1} et qui se trouve dans le spectre infrarouge. Dans le groupe T_d^1, ce dédoublement ne peut s'interpréter à basse température par un couplage de vibrations. Une explication satisfaisante, proposée par Wagner et Hornig [32], rattache cette raie à la fréquence ν_3.

Celle-ci avait depuis longtemps [25] été attribuée à la raie 3.126 cm^{-1} qui est la plus forte dans cette région du spectre. D'après Wagner et Hornig, la question serait moins simple : il y aurait entre les niveaux de vibration ν_3 et $\nu_2 + \nu_4$ une résonance de Fermi qui donnerait naissance aux bandes 3.050 et 3.126 ; ces bandes ayant une intensité très voisine, on en déduit que les niveaux accidentellement dégénérés coïncideraient exactement à 3.086 cm^{-1}. On doit remarquer que la fondamentale ν_2, que Wagner et Hornig calculent à partir de $\nu_2 + \nu_4$, est en réalité donnée par l'effet Raman, d'où l'on tire $\nu_2 + \nu_4 = 1.719 + 1.401 = 3.120$ cm^{-1}. Cette valeur ne s'accorde pas quantitativement avec le rapport des intensités des bandes observées et la séparation des niveaux de vibration ; il est vrai que l'anharmonicité peut diminuer la valeur calculée. Qualitativement au moins, l'hypothèse d'une résonance de Fermi entre ν_3 et $\nu_2 + \nu_4$ a le mérite d'expliquer l'apparition de la raie 3.050 cm^{-1} à toute température, de s'appliquer également à $ClND_4$ [32] et comme on le verra plus loin, à $BrNH_4$. On conçoit, en même temps, que la résonance ne se produise ni dans le spectre du fluosilicate, ni dans celui du chlorostannate d'ammonium, car la fréquence ν_3 a, pour ces deux composés, une valeur beaucoup plus élevée que celle de la combinaison $\nu_2 + \nu_4$ (cf. tableau II).

C. *Fréquences supplémentaires.* — La bande 2.820-2.880 cm^{-1} (infrarouge 2.835) est sans doute l'harmonique 2 ν_4. Le facteur de dépolarisation n'a pas une valeur constante dans toute la bande, sans qu'on puisse toutefois y distinguer des composantes.

Wagner et Hornig ont attribué la raie 1.795 cm^{-1} (infrarouge 1.788) et la bande complexe qui s'étend de 2.050 à 2.150 cm^{-1} (infrarouge 2.005 à 2.100) à des combinaisons respectives de ν_4 et de ν_2 avec une fréquence hypothétique de libration ν_6 dont on déduit par différence la valeur 391 cm^{-1}. On verra dans l'étude du bromure pourquoi cette interprétation est vraisemblable. Elle pourrait servir également pour la bande 3.518 cm^{-1} observée par Krishnan, qui correspondrait à la combinaison $\nu_3 + \nu_6$.

Il s'en faut, cependant, que l'explication du spectre soit complète. Outre les nombreuses raies très faibles observées à basse température par Krishnan seul entre 3.200 et 3.400 cm^{-1} (*), les raies 3.073, 3.097 (infrarouge 3.089 [32] ou 3.095 [6]) 3.140 (infrarouge 3.134 [32]) ne s'interprètent par aucune combinaison évidente, à moins que d'admettre qu'elles proviennent de combinaison de vibrations internes avec d'autres vibrations externes inactives.

Il faut enfin mettre à part deux raies de Raman assez intenses, 1.421 et 3.162 cm^{-1}, de la forme à basse température. Leur polarisation nous avait paru précédemment [9] pouvoir être expliquée par la superposition de raies de types E et F. Mais s'il en était ainsi, la composante F devrait apparaître dans le spectre infrarouge, ce qu'on n'observe pas. Il semble que la présence et la polarisation de ces raies,

(*) Nos observations dans cette région étaient gênées par la présence des raies comprises entre 3.000 et 3.200 cm^{-1}, excitées par les raies du mercure 4.076 Å et 4.107 Å.

comme celles de la raie 1.026 du chlorate de sodium ([8]), ne s'expliquent pas par la théorie actuelle de l'effet Raman.

La polarisation de la raie 1.420 varie avec la température comme l'indiquent les nombres suivants, relatifs au cas 2 *b*.

T°K :	130	170	210
ρ :	1,1	1,0	0,85

Bromure d'ammonium

7) *Prévisions théoriques.* — A la température ordinaire, le bromure d'ammonium donne des cristaux cubiques où les atomes de brome et d'azote ont une disposition analogue à celle qui existe dans le chlorure d'ammonium. Au-dessous de la température de transition, à — 38° C, les cristaux sont uniaxes et l'étude aux rayons X leur attribue le groupe D_{4h}^{7}-4nmm (Z = 2). Les atomes ont pour symétrie propre : N = V_d, Br = C_{4v}. Quatre des huit atomes Br sont plus rapprochés que les autres de l'atome N qu'ils entourent. On peut penser que les atomes H sont situés sur les droites joignant ces atomes à l'atome N, ce qui les dispose d'ailleurs en tétraèdre presque régulier ; leur symétrie propre est dans ce cas C_s.

Le tableau IV donne le dénombrement des vibrations fondamentales actives en diffusion et en absorption.

Tableau IV (*)

		Externes		Internes		
		Transl.	Rotation	ν_1	ν_2	ν_3 ou ν_4
Raman	A_{1g}	1		1	1	
	B_{1g}				1	
	B_{2g}	1				1
	E_g	2	1			1
Infrarouge	A_{2u}	1				1
	E_u	1	1			1

Mais lorsqu'on obtient le cristal quadratique par refroidissement d'un cristal cubique, l'examen optique ([10]) montre que le cristal est en réalité composé de domaines quadratiques, dont les axes quaternaires sont orientés parallèlement à l'un des trois axes quaternaires du cube dont on est parti. Cette conclusion est d'ailleurs confirmée par d'autres phénomènes optiques ([3]). Elle oblige à faire un calcul de moyennes pour obtenir le facteur de dépolarisation des raies de Raman. Le résultat est le suivant pour les cas d'observation 1 et 2 *b* définis en ([8]) :

	A_{1g}	B_{1g}	B_{2g}	E_g
ρ cas 1 :	0	0	2	2
ρ cas 2 *b* :	$0 < \rho < \frac{1}{3}$	3	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}$

8) *Résultats expérimentaux.* — Le spectre d'absorption infrarouge a été étudié récemment par les mêmes auteurs que celui du chlorure ([33], [6]). Le spectre de Raman a été obtenu par Krishnan ([21]) à diverses températures et par nous-mêmes à la température ordinaire ([9]). Nous avons étendu les mesures de polarisation au-dessous de la température de transition. Les résultats sont donnés dans le tableau V.

Tableau V - Br NH_4

Quadratique T = 163° K				Cubique T = 300° K				Attribution
$\Delta\nu$	Aspect	I	Type	$\Delta\nu$	Aspect	I	Type	
				56	e	F	E	
				130	d	m		
136	e	F	A_{1g}	136	d	F	F	
				147	d	F	F	
186	e	F	B_{2g} ou E_g	172 à 209	b	m		
				1370	e	tf	?	
				1400	e	F	F	ν_4
				1422	d	f	F	
1693	e	m	$A_{1g} + B_{1g}$	1687	e	TF	E	ν_2
1740	d	f		1710	d	m	F	
1975	d	mf		1955	b	F	F	
2755	d	f						
2780		f						
2815	b	m		2804	d	F	F	$2\nu_4$
2830	b	mf						
2880	d	f						
2970	d	mf						
3033(i)	e	mF		3035	d	TF	F	
3036(I)	e	F		3055	d	TF	\	ν_1
3055-3085	b	mf						
3085—3110	b	mf						
3115(I)	e	m						
3119(i)	e	m		3126	d	TF	F	ν_3
3363	d	f		3282	b	m	F	
				3318	b	m	F	

9) *Discussion des résultats.* — En principe, le spectre de Raman du cristal cubique et celui du cristal quadratique peuvent être différents ; il en est de

(*) Wagner et Hornig ([33]) dénombrent par erreur trois vibrations externes actives en effet Raman, au lieu de cinq. D'autre part, on prendra garde que ces auteurs classent les vibrations, dans leur tableau I, par rapport au groupe V_d de l'ion, tandis que nous les classons par rapport au groupe D_{4h} du cristal, ce qui explique certaines différences de notation.

même des spectres infrarouges. En pratique, on constate que le spectre de basse fréquence se modifie nettement en passant d'une forme cristalline à l'autre ; que le spectre des vibrations internes de NH_4^+ change relativement peu, en absorption comme en diffusion.

A. *Spectre de basse fréquence.* — A basse température, nos résultats sont beaucoup moins complets que ceux de KRISHNAN. Si l'on fait abstraction de raies très faibles signalées par KRISHNAN et qui peuvent provenir de combinaisons, ces spectres comprennent à basse température quatre raies principales à 69, 77, 136 et 182 cm^{-1}, ce qui est le nombre requis par la théorie pour les raies de translation (cf. tableau IV). Nous pouvons ajouter que la raie A_{1g} est à 136 cm^{-1}.

La raie à 335 cm^{-1} est attribuée par WAGNER et HORNIG à l'oscillation de rotation de type E_g, qu'ils désignent par ν_6. Elle disparaît en effet dans le spectre du cristal cubique, où elle doit être inactive. Sa présence rend plausible l'hypothèse d'une raie homologue à 391 cm^{-1} dans le spectre du chlorure (cf. 6 C).

Tout ce que nous avons dit au sujet des vibrations de translation pour le chlorure cubique est valable pour le bromure cubique.

En absorption infra rouge, on n'a mesuré qu'une bande à 160 cm^{-1}, sur le cristal cubique (30).

B. *Spectre de haute fréquence.* — Dans ce domaine, on a des données précises à la fois sur le spectre RAMAN et sur le spectre infrarouge. Dans le cristal quadratique, qui possède un centre, on ne doit pas, en principe, rencontrer de coïncidences entre les fréquences de diffusion et les fréquences d'absorption (cf. tableau IV) ; en pratique, on constate que l'accord entre les fréquences *g* et *u* dérivées d'une même vibration interne n'est guère moins bon qu'entre les raies correspondantes du chlorure à basse température.

Toutefois, on peut constater à basse température certaines cessations de dégénérescence des vibrations ν_2, ν_3 et ν_4.

Les raies provenant de la vibration ν_4 sont au nombre de deux à la température ordinaire : 1.400 et 1.422 cm^{-1} (1.401 et 1.429 en infrarouge). A basse température, elles deviennent faibles et nous ont échappé. KRISHNAN trouve trois raies (1.401, 1.420, 1.435, cette dernière très faible). La simplification du spectre d'absorption infrarouge qui se produit dans le chlorure à basse température n'a pas lieu ici : les deux bandes qui subsistent à 1.406 et 1.434 (33) ou 1.405 et 1.435 (6) sont sans doute dues aux vibrations A_{2u} et E_u du tableau IV. La cessation de dégénérescence produirait donc une séparation de fréquence de 30 cm^{-1} environ.

La vibration ν_2 est inactive en absorption à haute et à basse température. Elle doit donner une seule raie de RAMAN dans le spectre du cristal cubique (on l'observe à 1.687 cm^{-1}) et doit en donner deux, de types A_{1g} et B_{1g}, dans le spectre du cristal quadratique. On n'observe cependant qu'une raie à 1.693 cm^{-1} mais $\rho \sim 0$ dans le cas 1, et $\rho \sim 1$ dans le cas 2*b*, ce qui s'accorde avec la superposition de deux types $A_{1g} + B_{1g}$.

La vibration totalement symétrique ν_1 donne dans le cristal cubique deux raies : 3.035 (F) et 3.055 (A). A basse température, on observe deux raies extrêmement voisines 3.033-3.036 cm^{-1} ; la première pour laquelle $\rho \ll 1$, doit être la raie ν_1 de type A_{1g} ; l'autre est de type B_{2g} ou E_g. Nous avions admis (9) que le dédoublement observé à haute température provenait d'un couplage des vibrations des ions dans une maille multiple. Cette interprétation ne convient pas à basse température, où l'on devrait observer une raie unique de type A_{1g} (cf. tableau IV) et nous l'abandonnons. La bande infra rouge située à 3.031 cm^{-1} pour le cristal cubique correspond à la raie F 3.035 et celle que l'on observe à 3.035 cm^{-1} ou 3.025 cm^{-1} (33) pour le cristal quadratique, à la composante B_{2g} ou E_g 3.036 cm^{-1}. L'explication de cette bande donnée par WAGNER et HORNIG, paraît correcte, comme dans le cas du chlorure : il y aurait une résonance de FERMI entre la fréquence $\nu_4 + \nu_2 = 1.401 + 1.693 = 3.094$ et la fréquence ν_3 ; l'une des bandes résultantes serait à 3.035 cm^{-1}, l'autre à 3.126 (33) ou 3.075 cm^{-1} (6).

Une difficulté apparaît cependant : les deux raies RAMAN 3.115-3.119 cm^{-1}, homologues de la seconde des bandes infra rouges précédentes, ont une polarisation qui ne correspond pas à l'ensemble $B_{2g} + E_g$ dérivé de ν_3 (tableau IV). D'autre part, on observe une large bande à 3.055-3.110 cm^{-1}.

C. *Fréquences supplémentaires.* — L'harmonique $2\nu_4$ donne une large bande complexe, où l'on distingue une série de maximums d'intensité entre 2.818 et 2.970 cm^{-1}, avec des régions de polarisations différentes.

L'existence de la raie $\nu_6 = 335$ cm^{-1}, qui disparaît lorsque la température s'élève, donne un fondement expérimental sérieux à l'interprétation de WAGNER et HORNIG qui font intervenir la combinaison $\nu_4 + \nu_6$ pour expliquer la bande infrarouge 1.725 cm^{-1}, observée en diffusion (*) à 1.740 cm^{-1} avec un type

(*) Une raie du mercure la masquait à KRISHNAN.

complexe et la combinaison $\nu_2 + \nu_6$ pour rendre compte de la bande infrarouge 1.950-2.040 ([33]) ou 1.956 ([6]) que l'on trouve dans le spectre Raman à 1.975 cm^{-1} (Krishnan : 1.979-1.986). Il se peut aussi que la fréquence ν_6 se combine avec les fréquences $\nu_1 = 3.035$ et 3.085 et $\nu_3 = 3.118$ pour donner certaines des raies qu'observe Krishnan entre 3.300 et 3.500 cm^{-1}, tandis que les raies qu'il observe entre 3.200 et 3.300 cm^{-1} pourraient être des combinaisons de ν_1 et de ν_3 avec certaines raies de basse fréquence.

10) *Structure des phases II et III du chlorure et du bromure d'ammonium.* — Les spectres des phases III, stables à la température de l'azote liquide, s'expliquent de façon satisfaisante en admettant que ces phases ont une structure cristalline régulière et que les ions NH_4^+ ont la symétrie T_d dans le chlorure de symétrie T_d^1, la symétrie V_d dans le bromure de symétrie D_{4h}^7. Le nombre des raies externes est dans les deux cas en accord avec la théorie. Le spectre des vibrations internes de l'ion NH_4^+ est compliqué, même dans le cas où, sa symétrie étant T_d, les couplages et les cessations de dégénérescence sont exclus. On doit admettre que les harmoniques et les fréquences de combinaison sont plus nombreuses qu'à l'ordinaire dans les spectres de Raman de ces cristaux. Ce fait est probablement dû à l'anharmonicité des vibrations et à l'interaction des ions NH_4^+ avec les ions Cl^- et Br^- très polarisables. De plus, il existe une résonance de Fermi. Dans le bromure, l'abaissement de symétrie de l'ion NH_4^+ se manifeste par le dédoublement de la vibration triple $\nu_4 = 1.400$ cm^{-1} ; dans la région de la vibration triple ν_3, le spectre est trop compliqué pour permettre une conclusion analogue.

A la température ordinaire (phase II), les cristaux de chlorure et de bromure d'ammonium sont cubiques. Les ions NH_4^+ n'y sont pas en rotation. Non seulement la valeur du facteur de dépolarisation des raies de Raman internes n'est pas compatible avec l'hypothèse de rotations isotropes ([27]), mais l'hypothèse de Bauer ([4]), que nous avions retenue entre autres ([9]), ne s'accorde pas avec l'absence de structure de rotation des bandes d'absorption infrarouges ([32], [6]). L'hypothèse qu'au-dessus de la température de transformation, les ions NH_4^+ effectueraient des librations autour de positions d'équilibre quelconques ne s'accorde pas plus que celle de la rotation isotrope avec la polarisation des raies de Raman. Pour rendre compte de cette polarisation, *il faut nécessairement que les ions NH_4^+ aient des positions d'équilibre définies, dans lesquelles les axes ternaires du tétraèdre soient parallèles à ceux de la structure cubique.* De nombreux groupes cubiques satisfont à cette condition, et en outre à l'absence de piézoélectricité ([2]) et de pouvoir rotatoire ([9]). Mais tous ces groupes ne sont pas compatibles avec les observations concernant le spectre des vibrations externes, comme le montrent les prévisions théoriques du tableau VI.

Tableau VI

Symétrie de NH_4	Groupe du cristal	Z	Translations	Librations
T_d	T_d^1	1	$1F_2$	0
	O_h^5	2	$1F_{2g}$	0
C_{3v}	T_d^3	4	$1A_1$, 1E, $4F_2$	1E, $1F_2$
	O_h^1	8	$1A_{1g}$, $1E_g$, $2F_{2g}$	$1E_g$, $1F_{2g}$

La richesse du spectre de basse fréquence en raies fondamentales exclut le groupe T_d^1 (qui d'ailleurs est sans doute déjà celui du chlorure à basse température) ainsi que le groupe O_h^5, dans lequel les ions NH_4^+ auraient les positions indiquées sur la figure 2 *b* ; elle impose au cristal une maille multiple, où la symétrie des ions NH_4^+ est inférieure à T_d. Le tableau VI montre qu'une symétrie ternaire n'est pas incompatible avec le spectre de basse fréquence observé. Par contre, la symétrie V_d, que l'on aurait pu prendre en considération, puisqu'elle existe dans la phase III du bromure, entraînerait une répartition invraisemblable des anions dans les structures cubiques.

Dans toutes les structures acceptables, les ions ont la disposition de la figure 2 *b* et de plus sont plus ou moins déformés.

Que la symétrie de NH_4 soit inférieure à T_d dans la phase II permet encore d'expliquer le dédoublement de la fréquence ν_4, qui persiste dans le bromure et apparaît dans le chlorure au-dessus du point de transformation ; au voisinage de la fréquence ν_3, les spectres sont si complexes qu'un dédoublement analogue pourrait échapper à l'observation. A la fréquence double ν_2 ne correspond qu'une raie, ce qui est en faveur de la conservation d'un axe de symétrie de NH_4 d'ordre supérieur à 2.

Au lieu de chercher un groupe régulier caractéristique d'une structure uniforme pour les cristaux de la phase II, on pourrait supposer que l'orientation des ions NH_4^+ y est désordonnée (par 4 A, c). Dans ce cas, l'existence d'un spectre de basse fréquence montre que le désordre ne peut pas être complet : en effet, ou bien les ions NH_4^+ se comporteraient comme isotropes dans les vibrations externes, et celles-ci auraient une fréquence bien définie, mais seraient inactives dans l'effet Raman du premier ordre comme celles des chlorures alcalins (groupe O_h^1) ; ou bien, ces ions seraient anisotropes et s'ils étaient orientés

au hasard, la régularité nécessaire à la production de raies externes de fréquence définie ferait défaut. La présence de raies de basse fréquence oblige donc à penser que la transformation conserve, au voisinage de la température de transition, au moins un ordre local, dans des domaines contenant un certain nombre de mailles. Cet ordre serait celui de l'un des groupes de symétrie discutés plus haut.

Voici alors comment on pourrait peut-être se représenter le passage de la phase III à la phase II : pour le chlorure comme pour le bromure, il semble bien qu'il s'agisse de transformations allotropiques [11] accompagnées d'une modification très faible des paramètres de la maille. Les mesures de la constante réticulaire [11], de la chaleur spécifique [13], de la constante piézoélectrique [2], du spectre Raman [25], ont montré que des changements très brusques de toutes ces propriétés se produisent dans un intervalle de 2 à 4° C au-dessous de la température de transformation. Toutefois, de nombreuses propriétés commencent à varier lentement à partir de températures bien inférieures : telles sont la chaleur spécifique, l'absorption infrarouge [19], la constante diélectrique [12] ; dans le spectre Raman du chlorure, on observe simultanément depuis 173° K jusqu'au point de transformation situé à 242° K, les raies de basse fréquence correspondant aux phases II et III [20] et la raie 1.420 cm^{-1} caractéristique de la phase III diminue régulièrement d'intensité (tableau III). La transformation du chlorure et du bromure d'ammonium se produit donc non pas de façon homogène, mais en créant dans un monocristal une mosaïque de domaines appartenant à l'une ou l'autre phase : l'étude du chlorure aux rayons X [11] au voisinage de la température de transformation, l'observation optique du bromure [10] en donnent des preuves directes. Dans ces domaines, qui contiennent déjà bien au-dessous de la température de transformation un nombre de mailles suffisant pour donner un spectre de vibrations externes, règne l'ordre caractéristique de l'un des groupes possibles pour la phase II, dont il a été question au début de ce paragraphe. A 242° K, prend fin l'existence de la phase III et la phase II reste formée de domaines pouvant avoir des orientations différentes les uns par rapport aux autres. L'ordre local qui y règne tend à disparaître à mesure que la température s'élève encore : Krishnan [20] a en effet montré que la largeur des raies de basse fréquence augmente rapidement entre 268° K et 395° K et que leur intensité diminue. Ce n'est qu'à une température bien supérieure à celle du point de transformation que le désordre serait complet.

Ayant et Soutif [1] étudiant la résonance des protons de NH_4 dans le chlorure d'ammonium à 300° K, ont obtenu des résultats en désaccord avec le désordre complet d'orientation des ions NH_4^+ ou avec leur rotation isotrope. Par contre, l'hypothèse d'une rotation des ions autour d'un axe ternaire s'accorde avec les observations. On a vu plus haut qu'une telle rotation est invraisemblable ; mais des passages discontinus des ions NH_4 d'une position d'équilibre à une position équivalente, par échange de protons ou par pivotement, pourrait peut-être conduire au même résultat que la rotation dans le calcul du second moment des protons.

D'une étude de $ClND_4$ par diffraction des neutrons, Goldschmidt et Hurst [17] concluent que les phases II et III, ont la même symétrie T_d^1 ; ils rejettent le groupe O_h^5 (*), l'hypothèse d'une rotation des ions ND_4 et celle d'une structure désordonnée à la température ordinaire. La seule différence entre les deux phases résiderait dans la distribution des atomes D autour de leurs positions d'équilibre sur la diagonale de la maille cubique : dans la phase II, ces atomes seraient répartis sur une calotte sphérique ou dans un cercle. Le premier de ces mouvements est réalisé dans les librations du tétraèdre, le second dans l'oscillation ν_2. Ils devraient cependant avoir une amplitude difficile à admettre pour réaliser l'isotropie nécessaire à la disparition de la piézoélectricité dans la phase II. En outre, si l'on admettait que les résultats de cette étude s'appliquent au chlorure d'ammonium, la permanence de la symétrie T_d^1 au-dessus de la température de transformation rend inexplicables les modifications du spectre de basse fréquence. (**)

Iodure d'ammonium

11) *Prévisions théoriques.* — L'iodure d'ammonium cristallise à la température ordinaire en cubes dans lesquels les atomes N et I sont disposés comme dans ClNa (groupe O_h^5-Fm3m). Au-dessous de — 43° C, il cristallise dans la structure du chlorure de césium comme $ClNH_4$ et $BrNH_4$ à la température ordinaire [31]. Nous avons pu étudier les monocristaux seulement à la température ordinaire, car ils deviennent opaques lorsqu'on les refroidit au-dessous de la température de transformation.

Lorsqu'on admet que les ions NH_4^+ ont leurs axes ternaires orientés parallèlement à ceux du cristal cubique, le dénombrement des vibrations internes et externes du cristal donne le même résultat que pour le chlorure d'ammonium de symétrie T_d^1.

(*) Dans ce groupe, d'ailleurs, la maille élémentaire contient deux molécules et non huit comme l'indiquent par erreur les auteurs.

(** Levy et Peterson. (*Phys. Rev.*, **83**, 1951, p. 1270) arrivent par la même méthode à la conclusion que le désordre d'orientation règne dans la phase II de $BrND_4$.

12) *Résultats expérimentaux.* — Le tableau VII donne le résultat des mesures dans les cas 1 et 2 *b*, à 25° C.

TABLEAU VII. — INH_4

$\Delta\nu$	Aspect	I	ρ cas 1	ρ cas 2*b*	Type	Attribution
1367	d	m	> 1			ν_4
1383	d	F	$\ll 1$			ν_4
1410	d	F	~ 1			ν_4
1632	b	F	> 1	< 1	E	ν_2
1845	b	m				$\nu_4 + \nu_6$?
2035	b	m				$\nu_2 + \nu_6$?
2090	e	m	0	0	A	
2780	d	m	0	~ 1		$2\nu_4$
3075	d	F	0	0	A	ν_1
3127	d	TF	0	> 1	F	ν_3

13) *Discussion des résultats.* — Nous n'avons observé avec certitude aucune raie de basse fréquence.

Le spectre des fréquences internes de NH_4 est formé de bandes larges. L'étude du spectre infrarouge faite sur des poudres ([29]) confirme que les fréquences des vibrations triples ν_3 et ν_4 sont bien situées respectivement à 3.110 et à 1.400 cm^{-1}.

Cependant, le facteur de dépolarisation des bandes, à l'exception de la bande ν_1, a une valeur entièrement différente de celle que l'on observe dans les autres sels d'ammonium cubiques. Ce fait nous a conduit à supposer que dans l'iodure d'ammonium les axes de symétrie des tétraèdres NH_4 ne sont pas parallèles à ceux de la maille cubique. Admettons que l'un des trois axes ternaires de NH_4 coïncide avec l'un des trois axes quaternaires Ox, Oy ou Oz du cristal. Pour que le cristal demeure cubique dans son ensemble, il faut que les trois orientations précédentes soient réalisées avec une égale probabilité. Dans le cas d'observation 1, où les axes quaternaires du cristal sont orientés parallèlement à ceux du montage, tout se passe en réalité pour les vibrations internes de NH_4 comme si l'on avait simultanément des nombres égaux de tétraèdres orientés dans les cas d'observation 3*a*, 3*b*, 3*c*. Avec les notations du mémoire ([8]), on doit avoir les valeurs suivantes du facteur de dépolarisation :

Raies A : $\rho = 0$

$$\text{Raies E : } \rho = \frac{4\lambda_E + 3\lambda_E + 3\lambda_E}{2\lambda_E + 3\lambda_E + 2\lambda_E} \doteq 1{,}4$$

$$\text{Raies F : } \rho \doteq \frac{14/3\,\lambda_F + 7\lambda_F + 8\lambda_F}{35/3\,\lambda_F + 28/3\,\lambda_F + 40/3\,\lambda_F} = 0{,}57$$

Dans le cas d'observation 2 *b* du cristal cubique, un calcul de moyennes un peu moins simple donne pour valeurs de ρ :

Raies A : 0 ; Raies E : 0,95 ; Raies F : 0,96.

Ces prévisions ont été comparées à l'expérience en mesurant la polarisation de la raie doublement dégénérée 1.632 cm^{-1}, qui est isolée et se prête bien aux mesures. On a indiqué en même temps dans le tableau suivant le résultat des mesures relatives à la raie homologue 1.711 cm^{-1} du chlorure.

	ρ calculé		ρ mesuré	
	axes 3 de NH_4 suivant ceux du cube	1 axe 3 de NH_4 suiv. 1 axe 4	$ClNH_4$ 1712	INH_4 1630
cas 1	0	1,4	0	1,3
cas 2*b*	3	0,95	2 à 2,5	0,75 à 0,9

Les tétraèdres NH_4 ne sont donc pas orientés dans l'iodure d'ammonium comme dans le chlorure et dans la phase cubique du bromure. C'est que chaque atome N est entouré dans ces derniers sels par huit atomes d'halogène, situés aux sommets d'un cube ; dans l'iodure, au contraire, il a pour plus proches voisins six atomes d'iode disposés en octaèdre régulier. C'est l'attraction des atomes d'halogène pour les atomes d'hydrogène qui doit dans tous les cas déterminer l'orientation moyenne des liaisons N-H.

La symétrie de NH_4 est abaissée dans l'iodure : le tétraèdre peut conserver au plus un plan de symétrie. Dans ces conditions, la dégénérescence des vibrations internes devrait être entièrement abolie. En fait, on ne constate pas que le spectre interne soit beaucoup plus compliqué que ceux du chlorure et du bromure : la raie ν_4 est triple, la raie ν_2 demeure simple ; la raie ν_3 également, ce qui s'explique par ce que les deux combinaisons possibles $\nu_2 + \nu_4$ ont des fréquences (3.015 ou 3.042) trop inférieures à celles de ν_3 pour qu'une résonance de FERMI soit permise.

La bande 2.760 cm^{-1} correspond probablement à la fréquence 2 ν_4. Quant aux bandes 1.632 et 1.845, il se pourrait, par analogie avec le cas du chlorure et du bromure, qu'elles soient le résultat d'une combinaison des vibrations ν_2 et ν_4 avec une fréquence de libration inactive.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Y. Ayant et M. Soutif. — *C. R. Acad. Sciences*, **232**, 1951, p. 639.
(2) S. Bahr et J. Engl. — *Zeits. physik. Chemie.* — **A 105**, 1937, p. 470.
(3) M. Barbaron. — *Ann. Physique* **6**. 1951, p. 940.
(4) E. Bauer. — *Cahiers de Physique*, nº **21**, 1944, p. 37.
(5) M. Born. — *Atomtheorie des festen Zustandes.* — Leipzig, 1923, p. 628.
(6) L.F.H. Bovey. — *Journ. Chem. Physics*, **18**, 1950, p. 1684. *Journ. Opt. Soc. Amer.* **41**, 1951, p. 836.
(7) L. F. H. Bovey et G. B. B. M. Sutherland. — *Journ. Chem. Physics*, **17**, 1949, p. 843.
(8) L. Couture et J.-P. Mathieu. — *Ann. Physique*, **3**, 1948, p. 521.
(9) L. Couture et J.-P. Mathieu. — *Proc. Ind. Acad. Science*, **A 28**, 1948, p. 401.
(10) L. Couture-Mathieu et J.-P. Mathieu. — *Journ. Physique*, **10**, 1949, p. 175.
(11) P. Dinichert. — *Helv. Physica Acta*, **15**, 1942, p. 462.
(12) P. Dinichert. — *Helv. Phys. Acta*, **17**, 1942, p. 400.
(13) R. Extermann et J. Weigle. — *Helv. Phys. Acta*, **15**, 1942, p. 455.
(14) E. Fermi. — *Memorie d. R. Accad. d'Italia*, **3**, 1932, p. 10.
(15) J. Frenkel. — *Acta Physicoch. USSR*, **3**, 1935, p. 23.
(16) M. Freymann, R. Freymann et P. Rumpf. — *Journ. Physique*, **7**, 1936, p. 30.
(17) G. H. Goldschmidt et D. G. Hurst. — *Phys. Review*, **83**, 1951, p. 88.
(18) G. Herzberg. — *Infrared and Raman spectra*, New-York, 1945, p. 167 et p. 322.
(19) G. Hettner et F. Simon. — *Zeits. Physik. Chemie*, **B 1**, 1928, p. 293.
(20) R. S. Krishnan. — *Proc. Ind. Acad. Sciences*, **A 26**, 1947, p. 432.
(21) R. S. Krishnan. — *Proc. Ind. Acad. Science*, **A 27**, 1948, p. 321.
(22) J. P. Mathieu. — *Spectres de vibration*, Paris, 1945, p. 341.
(23) J. P. Mathieu et L. Couture-Mathieu. — *C. R. Acad. Sciences* **233**, 1951, p. 1595.
(24) J.-P. Mathieu, R. Martinez Aguirre et L. Couture-Mathieu. — *C. R. Acad. Sc.*, **232**, 1951, p. 407.
(25) A. C. Menzies et H. R. Mills. — *Proc. Roy. Soc.* **A**, **148**, 1935, p. 407.
(26) T. Nagamiya. — *Proc. Phys. Math. Soc. Japan*, **24**, 1942, p. 137.
(27) L. Pauling. — *Phys. Review*, **36**, 1930, p. 430.
(28) O. Redlich, T. Kurz et P. Rosenfeld. — *Zeits. Physik. Chemie*, **B**, **19**, 1932, p. 231.
(29) O. Reinkober. — *Zeits. f. Physik*, **5**, 1921, p. 192.
(30) H. Rubens et H. v. Wartenberg. — *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1914, p. 169.
(31) *Strukturberichte*, Leipzig, *passim*.
(32) E. L. Wagner et D. F. Hornig. — *Journ. Chem. Physics*, **18**, 1950, p. 296.
(33) E. L. Wagner et D. F. Hornig. — *Journ. Chem. Physics*, **18**, 1950, p. 305.
(34) R. W. G. Wyckoff. — *Amer. Journ. Science*, **53**, 1922, p. 177 et **54**, 1922, p. 469.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA STRUCTURE DES GÉLATINES

V. - DÉGRADATION DE LA GÉLATINE EN SOLUTION ISOÉLECTRIQUE

par J. POURADIER et Mlle A. M. VENET

Communication n° 1474 V des laboratoires de recherche de la Société Kodak-Pathé

Manuscrit reçu le 24-1-52

SOMMAIRE

En solution aqueuse, même en l'absence de toute attaque bactérienne ou enzymatique, la gélatine subit une transformation qui la dégrade lentement.

La dégradation d'une gélatine de peau en solution isoélectrique (pH = 4,75) a été suivie par des mesures osmotiques et viscosimétriques. On a principalement étudié l'influence de la concentration, de la nature des gaz au contact de la solution, de la température et de la durée de la réaction.

Il est montré que la dégradation de la gélatine, qui résulte de ruptures de liaisons peptidiques, n'est pas une réaction monomoléculaire.

Quelques hypothèses sont formulées pour expliquer les résultats obtenus.

En solution aqueuse, même en l'absence de toute attaque bactérienne ou enzymatique, la gélatine subit une transformation qui la détruit lentement. Cette dégradation dont la vitesse dépend des conditions expérimentales a été signalée par de nombreux auteurs et a fait l'objet de quelques études quantitatives.

Il a été montré que la dégradation de la gélatine est le résultat de la scission de liaisons peptidiques et NORTHROP (1) a suivi l'hydrolyse de la gélatine en dosant chimiquement les groupes aminés libérés. SHEPPARD et HOUCK (2, 3) ont étudié l'évolution de la viscosité d'une solution de gélatine lorsque celle-ci est maintenue à température élevée. Ces auteurs ont en particulier cherché à préciser l'action du pH, de la température et de la durée de la réaction. Ces résultats dont l'intérêt technique est très grand ne sont malheureusement pas directement utilisables dans une étude du processus de la dégradation car les relations entre les propriétés rhéologiques des solutions concentrées de substances macromoléculaires et les caractéristiques moléculaires du soluté ne sont pas connues avec une précision suffisante.

SCATCHARD, ONCLEY, WILLIAMS et BROWN (4) au cours de recherches sur la répartition des masses moléculaires dans une gélatine dégradée ont essayé de déterminer d'après des considérations de probabilité les lois qui régissent la cinétique de la dégradation. Ces auteurs ont admis que les liaisons entre les résidus amino-acides qui constituent les longues chaînes polypeptidiques du collagène sont toutes hydrolysées à la même vitesse à l'exception de quelques-unes, également espacées le long de la chaîne, qui seraient détruites beaucoup plus rapidement. Selon cette hypothèse, au cours de la préparation de la gélatine les liaisons les plus labiles sont pratiquement toutes détruites ainsi que quelques liaisons moins réactives. SCATCHARD et ses collaborateurs sont ainsi conduits à distinguer la gélatine non dégradée qui dérive directement de la scission de deux liaisons labiles successives du collagène et la gélatine dégradée provenant de la rupture d'une liaison peu réactive d'une molécule de la gélatine.

Si l'on désigne par p le nombre de résidus amino-acides dans la molécule de gélatine non dégradée, la gélatine technique serait constituée par un mélange de molécules ayant p amino-acides et de molécules ayant moins de p amino-acides. Pour ces dernières, le nombre d'amino-acides pourrait varier entre 1 et p — 1.

La dégradation de la gélatine consisterait alors en la destruction plus ou moins poussée des liaisons les plus solides.

En désignant par α la proportion des liaisons les moins réactives rompues, SCATCHARD, ONCLEY, WILLIAMS et BROWN ont établi à partir de ces considérations la relation suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\,(1 - \alpha) \qquad (1)$$

Cette équation est difficilement utilisable telle quelle car la valeur de α pour un degré de dégradation donné dépend de la valeur choisie pour p.

SCATCHARD et ses collaborateurs se basant sur des résultats obtenus par ultracentrifugation avec une

gélatine d'os ont trouvé p = 1.170. Puisque d'après KRAEMER [5] la masse moyenne du résidu amino-acide constitutif de la gélatine est 94, la masse moléculaire de la gélatine non dégradée (au sens de SCATCHARD) devrait être d'environ 110.000.

Mais LANSING et KRAEMER [6] analysant une gélatine très dégradée ($\overline{Mn}$ = 9.750) ont trouvé qu'il y avait dans cette gélatine 2 % de molécules ayant une masse supérieure à 200.000. D'autre part, nous avons pu par fractionnement de gélatines commerciales isoler des échantillons de gélatine dont la masse moléculaire est supérieure à 150.000 [7] [10].

Pour éviter l'incertitude introduite par le choix de p dont la valeur exacte est difficile à déterminer, nous avons transformé l'équation (1).

Soit $\overline{Mn}$ la masse moléculaire moyenne numérique à un instant donné et m la masse moyenne des résidus amino-acides. On a, comme l'a montré SCATCHARD :

$$\frac{m}{\overline{Mn}} = \alpha + \frac{1-\alpha}{p} \qquad (2)$$

d'où l'on tire :

$$d\alpha = \frac{-m}{\overline{Mn}}\,\frac{1-\alpha}{\overline{Mn}-m}\,d\,\overline{Mn} \qquad (3)$$

En combinant avec (1) on obtient :

$$\frac{d\,\overline{Mn}}{dt}\,\frac{1}{\overline{Mn}} = \frac{-k}{m}\,(\overline{Mn}-m) \qquad (4)$$

L'équation (4) montre que si les hypothèses de SCATCHARD et de ses collaborateurs sont exactes, le rapport $\frac{d\,\overline{Mn}}{dt}\,\frac{1}{\overline{Mn}}$ doit être une fonction linéaire de la masse moléculaire moyenne numérique et que la droite représentative doit couper l'axe des abscisses au point d'abscisse m.

MODE OPÉRATOIRE.

Des matras en pyrex dont les tiges ont été préalablement effilées sont remplis aux trois quarts avec la solution de gélatine étudiée et placés dans un thermostat. Lorsque la température de la solution est voisine de la température désirée, les matras sont rapidement scellés au chalumeau à gaz et immergés complètement dans le thermostat. On prélève de temps en temps un de ces tubes et on le laisse refroidir quelques minutes à l'air avant de le plonger dans de l'eau froide puis dans de l'eau glacée. Dans ces conditions opératoires, l'incertitude sur la durée d'hydrolyse est réduite au minimum.

La masse moléculaire de la gélatine dégradée est mesurée par osmométrie [7] après avoir dilué la solution par une solution tampon de pH 4,75 ± 0,05 (acide acétique — acétate de sodium).

On a également dans certains cas déterminé la viscosité intrinsèque de la gélatine dégradée.

CARACTÉRISTIQUES DE LA GÉLATINE UTILISÉE.

Les mesures ont porté sur la gélatine, Eastman Kodak F 74 dont les caractéristiques ont été données précédemment [7, 10].

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

a) *Influence de la concentration de la solution de gélatine durant l'hydrolyse.*

Il a été montré par NORTHROP [1] que la vitesse de dégradation d'une gélatine en solution de pH = 2,0 maintenue à 65° est indépendante de la concentration de la solution. Désirant préciser le mécanisme de la dégradation de la gélatine en solution isoélectrique, nous avons tout d'abord recherché si l'observation de NORTHROP est encore valable lorsque le pH est voisin du point isoélectrique. Dans ce but, on a déterminé la vitesse de dégradation de deux gélatines homogènes de masses moléculaires respectives 140.000 et 155.000 dispersées dans des solutions isoélectriques de concentrations variables. Les résultats reportés sur la figure 1 en prenant l'abaissement de masse moléculaire pendant l'unité de temps comme critère de la vitesse de dégradation montrent que cette vitesse est également indépendante de la concentration lorsque la gélatine est en solution isoélectrique diluée.

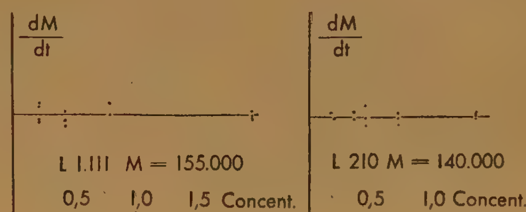


Fig. 1.

b) *Influence des antiseptiques.*

Les premières mesures effectuées sur des solutions dégradées à 40° en récipients non scellés ont donné des résultats incohérents. En recommençant ces mesures sur des solutions conservées en tubes scellés et portées pendant quelques minutes à 100°, il fut possible de montrer que les anomalies précédemment observées étaient dues à des attaques bactériennes.

La stérilisation obtenue en chauffant la solution à 100° entraîne une dégradation relativement importante de la gélatine et nous avons cherché à la remplacer par des additions d'agents antiseptiques.

TABLEAU I

Désignation de l'antiseptique	Conc. en antiseptique par rapport au poids de la gélatine sèche	Température durant la dégradation	Durée de la dégradation	Viscosité réduite de la gélatine en solution à 1 %
			Gélatine non dégradée	0,570
Aucun rajout		40°	160 heures	0,345
Phénol	0,01 %	—	-	0,344
—	0,10 %	—	-	0,345
—	1,00 %	—	-	0,338
Aucun rajout		80°	4 heures	0,293
Phénol	0,10 %	—	—	0,296
—	0,10 %	—	—	0,291
Ethylmercurithiosalicylate de sodium	0,10 %	—	—	0,300
—	0,10 %	—	—	0,280
8 oxyquinoléine	0,10 %	—	—	0,305

Afin de vérifier que ces substances n'interviennent pas dans la dégradation spontanée de la gélatine en solution, des essais comparatifs furent effectués avec différents antiseptiques. Le tableau I où sont rassemblés les résultats obtenus montre qu'aux erreurs expérimentales près, la dégradation est indépendante du rajout.

c) *Influence de l'oxygène.*

Afin de préciser le rôle de l'oxydation dans la dégradation de la gélatine en solution isoélectrique, on a recherché s'il y a fixation d'oxygène par la gélatine au cours de la dégradation. Dans ce but, la solution de gélatine était placée dans un récipient muni d'un manomètre sensible permettant de déterminer pendant l'hydrolyse les variations éventuelles de la pression du gaz au-dessus de la solution. Les mesures ont porté sur des solutions à 2 et 8 % conservées respectivement vingt-six heures à 50°5 et trois heures à 61°. En aucun cas, il ne fut observé de fixation stable d'oxygène, bien que le dispositif utilisé aurait permis de déceler des absorptions de l'ordre de 0,05 cm³.

Cependant, si d'après ces essais l'oxygène ne se fixe pas de façon définitive sur la gélatine, on ne doit pas perdre de vue qu'il peut agir sur la dégradation en formant des composés intermédiaires labiles (par exemple des peroxides). On a, pour étudier cette action possible de l'oxygène, effectué des mesures comparatives sur des solutions dégradées en présence d'air ou en atmosphère d'azote. Dans ce dernier cas, les solutions de gélatine étaient préalablement débarrassées de l'oxygène qu'elles contenaient par barbotage prolongé d'azote. Les sels de cuivre et de manganèse étant dans certains cas des catalyseurs d'oxygénation, on a fait quelques essais en ajoutant ces sels à la solution de gélatine dégradée en présence d'air.

Les résultats de ces mesures sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II

Nature du gaz	Rajout	Conc. de la solution	Température durant la dégradation	Viscosité réduite de la gélatine en solution à 1 %
			témoin aucune dégrad.	0,570
Air		8 %	61°	0,540
Azote		8 %	61°	0,528
Air		2 %	50°,5	0,398
Azote		2 %	50°,5	0,393
Air		2 %	50°,5	0,497
Air	SO_4Mn 1 °/oo	2 %	50°,5	0,490
Air	SO_4Cu 1 °/oo	2 %	50°,5	0,497

D'après ces essais, le degré de dégradation est indépendant de la nature du gaz au contact de la solution et n'est pas modifié par la présence de traces de sels de cuivre ou de manganèse. Cette observation qui semble indiquer que l'oxygène n'intervient pas dans le processus de la dégradation est appuyée par le fait que le phénol ajouté comme antiseptique est également sans action sur la dégradation de la gélatine en solution. Or, ce composé se comporte généralement comme un anti-oxygène actif.

Néanmoins, il faut noter qu'il est très difficile de débarrasser complètement l'azote de toute trace d'oxygène et que, d'autre part, la gélatine peut contenir des impuretés susceptibles de catalyser l'action de cet oxygène.

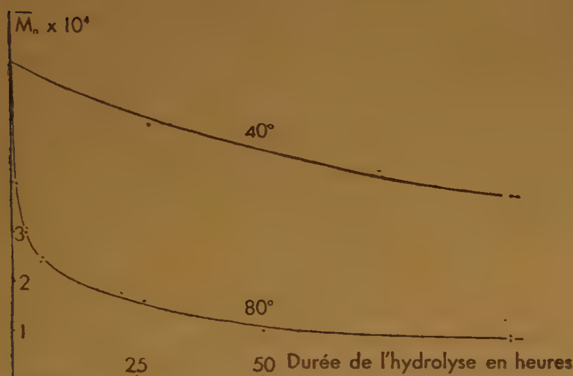


Fig. 2.

d) *Influence de la durée d'hydrolyse.*

On a reporté sur les figures 2 et 3 en fonction de la durée d'hydrolyse les masses moléculaires moyennes numériques $\overline{Mn}$ et les viscosités réduites des

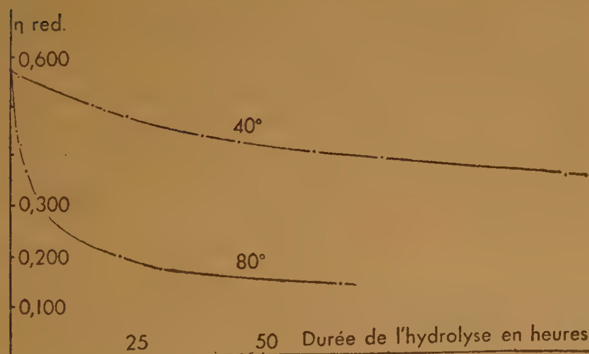


Fig. 3.

gélatines dégradées en solution isoélectrique à 1 % aux températures de 40 et 80°. L'observation de ces courbes, et principalement de celles qui correspondent à la température de 80°, montre que la dégradation des gélatines de masses moléculaires élevées est rapide tandis que celle des gélatines de masses moléculaires voisines de 10.000 est relativement très lente. Il semble d'après ces courbes qu'il existe dans la molécule de gélatine des motifs de masse moyenne voisine de 7.000 qui sont très difficiles à scinder. Cette hypothèse sera discutée dans la suite de ce travail.

Un fractionnement par coacervation de la gélatine préalablement dégradée par chauffage prolongé en solution isoélectrique à 80-90° a permis de séparer des échantillons relativement homogènes. Parmi ceux-ci, trois avaient une masse moléculaire et une viscosité intrinsèque suffisantes pour pouvoir être étudiés simultanément pas osmométrie et viscosimétrie.

Tableau III

	M osmotique	[η] mesuré	[η] calculé
H 100	46.000	0,210	0,222
H 200	30.000	0,155	0,152
H 300	11.000	0,040 — 0,060	0,064

Dans la troisième colonne ont été reportées les valeurs des viscosités intrinsèques calculées en admettant que l'équation $[\eta] = 1{,}66\ 10^{-5}\ M^{0{,}885}$ établie pour les fractions homogènes extraites de la gélatine Eastman Kodak F 74 ([8]) est également applicable aux produits d'hydrolyse de cette gélatine. La comparaison des valeurs mesurées et calculées confirme cette hypothèse et montre qu'il est possible de déterminer la masse moléculaire moyenne viscosimétrique d'un hydrolysat de cette gélatine en reportant la valeur de la viscosité intrinsèque dans l'équation ci-dessus.

Ceci étant vérifié, nous avons repris les résultats des mesures faites sur les solutions hydrolysées à 80° et comparé les masses moléculaires moyennes numérique et viscosimétrique afin d'évaluer la polymolécularité des échantillons de gélatine dégradée.

Si l'on excepte les mesures correspondant à cinquante heures d'hydrolyse, mesures qui sont certainement entachées d'erreurs importantes en raison de la faible valeur de la masse moléculaire, le rapport $\overline{M_v}/\overline{M_n}$ est de 1,65 ± 0,1 quel que soit le degré de l'hydrolyse. Autrement dit, dans les conditions expérimentales ci-dessus précisées, l'hydrolyse n'a pas

TABLEAU IV

Durée de l'hydrol. en heures	$\overline{Mn}$	[η]	$\overline{Mv}$	$\overline{Mv}/\overline{Mn}$
0	65.000	0,450	102.000	1,57
2	35.000	0,280	59.000	1,69
5	26.000	0,220	45.000	1,73
10	22.000	0,181	36.000	1,64
20	17.500	0,150	29.000	1,66
50	11.000	0,110	21.000	1,99

tendance à homogénéiser les échantillons de gélatine traités.

Afin de préciser la cinétique de la dégradation et rechercher si les hypothèses de SCATCHARD et de ses collaborateurs sont applicables à la gélatine, on a comparé les résultats expérimentaux avec l'équation (4) établie à partir des hypothèses de SCATCHARD. Pour cela, on a reproduit sur la figure 4 les résultats des mesures osmotiques en portant en abscisses les masses moléculaires moyennes numériques et en ordonnées l'expression :

$$-\frac{d\overline{Mn}}{dt}\ \frac{1}{\overline{Mn}}$$

Seules ont été reportées sur la figure 4 les mesures correspondant à l'hydrolyse à 80° car les résultats obtenus à 40° couvrent un intervalle de masses moléculaires trop étroit pour être exploitables avec profit.

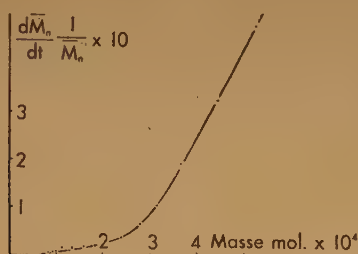


Fig. 4.

Tandis que la théorie développée ci-dessus implique l'existence d'une relation linéaire entre l'expression $-\frac{d\overline{Mn}}{dt}\ \frac{1}{\overline{Mn}}$ et la masse moléculaire moyenne numérique, les points expérimentaux se situent sur une courbe d'allure parabolique. Cette divergence prouve que les hypothèses de SCATCHARD doivent être reprises et modifiées pour être applicables à la dégradation de la gélatine en solution isoélectrique.

e) *Influence de la température d'hydrolyse.*

La comparaison des résultats obtenus à 40 et à 80° met en évidence l'influence considérable de la température sur la vitesse de dégradation.

L'énergie d'activation de dégradation peut être calculée en reportant les résultats des figures 2 et 3 dans une équation dérivée de celle de VAN'T HOFF. En effet, il a été montré que l'on a, en désignant par Q l'énergie d'activation d'une réaction et par t_1 et t_2 les temps nécessaires pour obtenir une même évolution de la réaction aux températures absolues T_1 et T_2 :

$$Q = \frac{R\,T_1\,T_2}{T_2 - T_1}\ \text{Ln.}\ \frac{t_1}{t_2} \tag{5}$$

où R est la constante des gaz parfaits (1,98 dans le cas où Q est exprimée en calories). En considérant différents degrés de dégradation, on obtient pour Q des valeurs comprises entre 18.000 et 22.000 calories. Notons à ce sujet que les mesures de SHEPPARD et HOUCK ([3]) ont donné en moyenne Q = 21.000 calories. La concordance de ces résultats semble indiquer que l'énergie d'activation de dégradation varie peu ou pas avec la concentration de la solution et la nature de la gélatine dégradée.

CINÉTIQUE DE LA DÉGRADATION.

Les études théoriques développées pour préciser la cinétique de la dégradation des substances macromoléculaires en solution admettent généralement implicitement ou explicitement les trois hypothèses qui sont à la base des calculs de SCATCHARD, à savoir :

1) La probabilité de rupture d'une liaison est indépendante de la masse de la molécule dont elle fait partie.

2) La probabilité de rupture d'une liaison est indépendante de la position de cette liaison dans la macromolécule.

3) Il n'y a pas recombinaison des produits de dégradation.

Toutes les expressions ([4]) ([11], [17]) obtenues à partir de ces hypothèses pour relier la masse moléculaire moyenne de la substance dégradée à la durée de dégradation sont équivalentes et peuvent se déduire les unes des autres par simples transformations mathématiques. Ces expressions ne sont pas utilisables dans le cas présent puisque la comparaison de l'une d'elles avec l'expérience a révélé un désaccord formel.

La dégradation dirigée n'ayant pas lieu au hasard, mais se produisant de préférence aux extrémités des chaînes conduit à une proportion importante de monomères ([17]) ce qui n'est pas le cas de l'hydrolyse de la gélatine en solution isoélectrique.

Afin de préciser le processus de la dégradation de la gélatine en solution, nous avons repris les calculs des auteurs cités ci-dessus en ne conservant que les hypothèses numérotées 2 et 3 et nous avons considéré le cas d'une substance macromoléculaire constituée par des molécules en chaîne. Si m est la masse moyenne du motif élémentaire (motif qui peut être formé par un ou plusieurs résidus amino-acides) une molécule de masse M_x renferme $P_x = \frac{M_x}{m}$ chaînons et $P_x - 1$ liaisons.

L'expérience montre que m est petit devant M_x (tout au moins tant que la gélatine n'est pas très dégradée) et dans ces conditions le fait qu'il n'y ait pas un motif monomère bien déterminé, mais que l'on doive considérer un motif moyen ne gêne pas le développement mathématique.

En désignant par N_{xt} le nombre de molécules qui à l'instant t ont la masse M_x, l'accroissement du nombre de molécules pendant le temps dt par rupture de molécules de masse M_x est :

$$dn_{xt} = k_x N_{xt} (P_x - 1) dt \qquad (6)$$

où k_x est la probabilité de rupture d'une liaison d'une molécule de masse M_x.

L'accroissement total du nombre de molécules pendant le temps dt est :

$$dN_t = \sum_{M_x = m}^{M_x \to \infty} k_x N_{xt} (P_x - 1) dt \qquad (7)$$

Soit $\overline{M}_{nt}$ la masse moléculaire moyenne numérique au temps t

$$\overline{M}_{nt} = \frac{\Sigma N_{xt} M_x}{\Sigma N_{xt}} = \frac{\Sigma N_{xt} M_x}{N_t} \qquad (8)$$

$$dN_t = -d\overline{M}_{nt} \frac{\Sigma N_{xt} M_x}{\overline{M}_{nt}^2} \qquad (9)$$

L'équation (7) peut encore s'écrire :

$$dN_t = \frac{1}{m} \sum k_x N_{xt} (M_x - m) dt \qquad (10)$$

L'équation (4) dérivée des hypothèses de Scatchard peut être déduite des équations (9) et (10) en posant k_x = constante.

Si l'on admet que la probabilité de rupture dépend de la masse de la molécule $[k_x = F(M_x)]$ on obtient des équations dont la forme dépend du choix de $F(M_x)$.

L'hypothèse la plus simple est de supposer que la probabilité de rupture d'une liaison est proportionnelle à la masse de la molécule considérée

$$k_x = k M_x \qquad (11)$$

l'équation (10) devient :

$$dN_t = \frac{k}{m} \sum N_{xt} M_x (M_x - m) dt \qquad (12)$$

d'où l'on tire en comparant avec (9) :

$$\frac{d\overline{M}_n}{dt} \frac{1}{\overline{M}_n^2} = \frac{-k}{m} (\overline{M}_w - m) \qquad (13)$$

où $\overline{M}_w$ est la masse moléculaire moyenne pondérale.

Ne disposant pas de l'appareillage nécessaire pour mesurer $\overline{M}_w$ on a été conduit à déterminer la relation entre les masses moléculaires moyennes numérique et pondérale dans le cas où la dégradation a lieu selon le processus admis ci-dessus.

Tant que le degré de dégradation n'est pas trop fort, on peut poser :

$$\overline{M}_w = f \overline{M}_n \qquad (14)$$

Le coefficient f qui est égal à 2 lorsque la dégradation a lieu au hasard est inférieur à cette valeur lorsque la probabilité de rupture d'une liaison est proportionnelle à la masse de la molécule qui la renferme.

En combinant les équations (13) et (14) on obtient :

$$\frac{d\overline{M}_n}{dt} \frac{1}{\overline{M}_n^2} = \frac{-kf}{m} \left(\overline{M}_n - \frac{m}{f}\right) \qquad (15)$$

Autrement dit, l'expression $\frac{d\overline{M}_n}{dt} \frac{1}{\overline{M}_n^2}$ doit être une fonction linéaire de $\overline{M}_n$.

Les résultats des mesures faites sur les gélatines dégradées à 80° ont été reportés sur la figure 5 en adoptant ce mode de représentation. Bien que la courbe obtenue ne soit pas une droite, elle s'en éloigne suffisamment peu pour que l'on puisse retenir en première approximation l'hypothèse selon laquelle la probabilité de rupture d'une liaison est proportionnelle à la masse de la molécule dont elle fait partie.

Discussion et conclusions.

L'étude de la dégradation des polypeptides synthétiques [18] a montré que l'énergie de liaison de deux amino-acides successifs dépend de la nature de ces amino-acides. La molécule de gélatine, qui est constituée par plus de vingt amino-acides différents doit donc posséder des liaisons peptidiques d'énergies très différentes. Celles-ci s'hydrolysent avec des vitesses fonctions de la nature des résidus amino-acides qui les encadrent et le phénomène global observé est la somme de toutes ces dégradations partielles.

Les liaisons les plus labiles étant détruites de préférence les premières, il est logique que la vitesse de dégradation décroisse avec la masse moléculaire. Lorsque la dégradation se poursuit, la proportion des liaisons les plus labiles diminue jusqu'à devenir pratiquement nulle. A ce degré de dégradation, les molécules de gélatine sont relativement stables et il faut les chauffer pendant longtemps en solution isoélectrique pour les scinder. Il semble, d'après la courbe de la figure 2 que cet état est obtenu lorsque la masse moléculaire moyenne de la gélatine dégradée est voisine de 7.000.

D'autre part, en raison de la grande variété des amino-acides constitutifs et des possibilités d'association deux à deux, il est probable que les énergies de liaison varient de façon assez progressive entre les deux valeurs extrêmes. Cette continuité explique que les courbes dérivées reportées sur les figures 4 et 5 ne présentent pas de cassure.

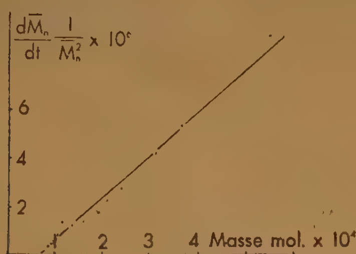


Fig. 5.

La comparaison des valeurs des masses moléculaires moyennes viscosimétrique et numérique montre que les gélatines dégradées ne sont pas homogènes au point de vue masse moléculaire, mais au moins aussi hétérogènes que la gélatine initiale. Ceci semblerait indiquer que les liaisons les plus labiles ne sont pas également espacées le long de la chaîne polypeptidique, mais réparties sinon au hasard du moins de façon assez irrégulière.

On a vu ci-dessus que des fractions homogènes extraites d'une gélatine dégradée en solution isoélectrique avaient à égalité de masse moléculaire la même viscosité intrinsèque que les fractions homogènes légères de la gélatine initiale. Cette égalité de viscosité intrinsèque n'implique pas nécessairement qu'à égalité de masse moléculaire les gélatines dégradées et les fractions légères de la gélatine non traitée aient même structure. En effet, nous avons montré dans un mémoire précédent que des gélatines pouvaient obéir à la même loi de variation de la viscosité intrinsèque en fonction de la masse moléculaire sans être identiques [10]. Ce point très important sera discuté dans un prochain exposé et nous montrerons l'existence de différences notables.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. H. Northrop. — *J. Gen. Physiol.*, 3, p. 715 (1921) ; 4, p. 57 (1921).
(2) S. E. Sheppard et R. C. Houck. — *J. Phys. Chem.*, 34, p. 273 (1930).
(3) S. E. Sheppard et R. C. Houck. — *J. Phys. Chem.*, 36, p. 2319 (1932).
(4) G. Scatchard, J. L. Oncley, J. W. Williams et A. Brown. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, p. 1980 (1944).
(5) E. O. Kraemer. — *J. Phys. Chem.*, 45, p. 660 (1941).
(6) W. D. Lansing et E. O. Kraemer. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, p. 1369 (1935).
(7) J. Pouradier et A. M. Venet. — *J. Chim. Phys.*, 47, p. 11 (1950).
(8) J. Pouradier et A. M. Venet. — *J. Chim. Phys.*, 47, p. 391 (1950).
(9) J. Pouradier, J. Roman et A. M. Venet. — *J. Chim. Phys.*, 47, p. 887 (1950).
(10) J. Pouradier et A. M. Venet. — *J. Chim. Phys.*, 49, p. 85, (1952).
(11) K. H. Meyer, H. Hopff et H. Mark. — *Ber.*, 62, p. 1103 (1922).
(12) W. Kuhn. — *Ber.*, 63, p. 1503 (1930).
(13) M. L. Wolfrom, J. C. Sowden et E. N. Lassettre. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, p. 1072 (1939).
(14) E. Montroll et R. Simha. — *J. Chem. Phys.*, 8, p. 721 (1940).
(15) R. Simha. — *J. Applied Phys.*, 12, p. 569 (1941).
(16) H. H. G. Jellinek. — *Trans. Far. Soc.*, 40, p. 266 (1944) ; *J. Polymer. Sc.*, 5, p. 264 (1950).
(17) R. F. Tuckett. — *Trans. Far. Soc.*, 41, p. 351 (1945).
(18) E. Fischer. — *Untersuchungen über Aminosäuren Polypeptide und Proteine*, Berlin (1906).

Le Gérant : M. Chatelet.

Imprimerie Jacques et Demontrond, Besançon, France. — 660 - 4-1952.
Dépôt légal 2e trimestre 1952. — N° 5303.

COMPTES RENDUS DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Séance du 14 novembre 1951

A. Kastler. — **Résonance nucléaire quadrupolaire et liaison chimique.**

Les noyaux atomiques de spin supérieur à 1/2 possèdent en plus d'un moment magnétique nucléaire μ un moment électrique quadrupolaire eQ. Dans un champ magnétique H le moment magnétique μ peut prendre plusieurs orientations quantifiées d'énergies différentes, et les transitions spectrales entre ces niveaux, du domaine des radiofréquences, donnent lieu au phénomène de « résonance magnétique » décelé par des techniques radioélectriques (exposé de M. Soutif, *J. Chim. Phys.*, **48**, 213, 1951).

Lorsque le noyau est placé dans un champ électrique de gradient non nul, l'existence du moment électrique quadrupolaire eQ, lié au moment μ, donne lieu également à un dédoublement énergétique des niveaux de quantification spatiale. Un tel champ électrique non uniforme est constitué par le champ interne de la liaison chimique. Les transitions spectrales entre les niveaux énergétiques dans ce champ peuvent être étudiées par des techniques analogues à celles de la résonance magnétique. Les premiers résultats positifs sur des solides ont été obtenus en 1949 à l'Institut de Physique de Göttingen avec des composés de chlore, de brome et d'iode. La mesure des fréquences de résonance donne des renseignements précieux sur l'ionicité de la liaison chimique. L'étude de l'anisotropie de l'effet dans les monocristaux fournira une nouvelle méthode d'analyse de la structure moléculaire et cristalline.

Séance du 21 novembre 1951

Dr. Douglas Marsland. — **Temperature-pressure experiments on cell division.**

La division d'une cellule telle que l'œuf d'Oursin (*Arbacia punctulata*) a été étudiée à différentes températures comprises entre + 5° et + 35° C, et à différentes pressions allant de 1 à 1.000 atmosphères. Entre ces limites, la capacité de segmentation augmente avec la température, mais diminue avec l'accroissement de pression.

Les variations observées sont parallèles aux changements d'état physique (rigidité) du gel cortical de l'œuf, mesurés par la méthode de centrifugation.

L'appareil utilisé permet d'observer la cellule avec un grossissement de 600 diamètres, et sous des conditions exactement définies de pression et de température. La centrifugation est effectuée dans une chambre spéciale, sous ces mêmes conditions de température et de pression.

Les résultats expérimentaux apportent une base objective à la théorie qui relie les mécanismes de la division cellulaire au phénomène de la contraction de gel cytoplasmique (gel contraction theory of the cytokinesis).

Séance du 12 décembre 1951

E. Bauer, Mme Dalbert, Mme L. Reinisch, Mlle C. Oppenheim, M. Bruma, M. Magat. — **Propriétés diélectriques de quelques alcools liquides et solides.**

En 1944, l'un de nous a émis les hypothèses suivantes :

Tandis qu'à l'état solide la fréquence critique de dispersion est déterminée à toute température par une énergie d'activation, seuil de potentiel d'une rotation gênée des molécules dans le champ de leurs voisines, à l'état liquide cette fréquence critique mesure l'inverse de la durée de vie des complexes micro-cristallins. Ainsi s'explique le brusque changement de la fréquence critique au point de fusion. Dans toute phase condensée à molécules polaires, cette dispersion « d'orientation » doit être accompagnée d'une zone de dispersion de fréquences plus élevées due à la « polarisation de libration ».

Ces hypothèses rendent très bien compte du comportement diélectrique de l'eau et de la glace. C'est pour voir dans quelle mesure elles s'appliquent à d'autres liquides, cristaux ou verres *à liaisons hydrogène*, que nous avons entrepris l'étude des propriétés diélectriques de quelques alcools (alcool amylique, alcool isoamylique, n-hexanol, n-heptanol, octanol-1, octanol-2, n-octanol 1-OD) dans un vaste domaine de températures (— 60° à 50° C) et de fréquences (50 c/s - 40 Mc/s, 3.000 Mc/s, 10.000 Mc/s).

La plupart des alcools possèdent deux domaines de dispersion distincts situés l'un dans le domaine métrique, l'autre dans le domaine centimétrique. Ce fait a déjà été signalé par Girard et Abadie. Il résulte en outre de nos expériences qu'il doit exister un troisième domaine de dispersion dans l'infra rouge lointain, domaine qui a déjà été observé dans l'octanol-1 par Errera. Le déplacement de ces deux domaines de dispersion avec la température et au point de fusion a été étudié. La discussion des faits permet de formuler certaines hypothèses sur les mécanismes correspondants et d'en exclure d'autres. Par exemple, les fréquences critiques de l'octanol ordinaire et de l'octanol deutéré sont très voisines, ce qui permet d'exclure l'hypothèse que l'un des deux domaines de dispersion serait dû à la rotation du groupement OH. Nous avons pu mettre en évidence des différences nettes entre la variation des effets de relaxation diélectrique lors de la cristallisation et de la vitrification.

Séance du 9 janvier 1952

Claude Frejacques. — **Sur la cinétique de décomposition de l'acide nitrique en phase vapeur.**

La cinétique de décomposition de l'acide nitrique en phase vapeur est intéressante à la fois comme cinétique complexe faisant intervenir les oxydes d'azote et comme un facteur essentiel de la nitration en phase vapeur des alcanes.

La réaction de décomposition est la somme des deux réactions :



(1) $2\ NO_3H \rightarrow 2\ NO_2 + H_2O + 1/2\ O_2$



(2) $2\ NO_2 \rightleftarrows 2\ NO + O_2$

(1) est complet au-dessus de 250° C — (2) est équilibré dans le domaine qui nous intéresse entre 250° et 450° C.

Expérimentalement, la réaction était suivie en mesurant à la fois la pression totale, et par absorption la quantité de NO_2 présente dans la chambre. On en déduit par un calcul simple les pressions partielles de tous les constituants du mélange. Au-dessus de 380° C, la réaction est trop rapide et nous avons utilisé le cinéspectrographe de Laporte qui donne la concentration de NO_2 en fonction du temps.

La réaction est homogène dans nos conditions opératoires (récipient en pyrex). La réaction est d'ordre 2 en fonction des concentrations initiales :

$$\frac{d\ NO_3H}{dt} = k_1\ (NO_3H)^2 \qquad k_1 = 3{,}4\ 10^{14}\ e^{-\frac{33.500}{RT}}$$

L'analyse de la réaction dans le temps révèle deux stades distincts : un début de réaction d'ordre 2 suivi d'une réaction sensiblement d'ordre zéro. L'étude de l'influence des produits de la réaction sur la décomposition de l'acide nitrique montre que si NO_2, O_2, H_2O sont sans influence notable, NO réagit avec NO_3H suivant la réaction :

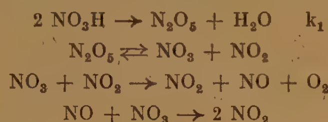
$$\frac{d\ NO_3H}{dt} = k_2(NO)\ (NO_3H) \quad k_2 = 35\ \ (l : mol,\ mn)\ à\ 265^\circ\ C$$

dont le coefficient de température est négatif jusqu'à 270° C, ce qui est remarquable.

Les résultats expérimentaux s'interprètent quantitativement en écrivant :

$$\frac{d\ NO_3H}{dt} = k_1\ (NO_3H)^2 + k_2\ (NO)\ (NO_3H)$$

Le mécanisme proposé pour la décomposition de l'acide nitrique seul en phase vapeur est le suivant :



$$2\ NO_3H \rightarrow N_2O_5 + H_2O \qquad k_1$$
$$N_2O_5 \rightleftarrows NO_3 + NO_2$$
$$NO_3 + NO_2 \rightarrow NO_2 + NO + O_2$$
$$NO + NO_3 \rightarrow 2\ NO_2$$

k_1 est déterminant.

Sydney Leach. — **Les spectres d'émission des radicaux SH et SD.**

Vers les années 1940-41, un nouveau tube à décharge a été mis au point par Schuler et ses collaborateurs (1). Dans celui-ci, la décomposition de la substance étudiée est plus faible que dans les tubes à décharge classiques ; les conditions d'excitation sont telles qu'on a pu observer de nouveaux spectres d'émission de molécules polyatomiques (1), (2). Leurs spectres sont difficiles à interpréter.

Nous avons construit un tube à décharge du type Schuler pour examiner les spectres d'émission de corps simples dans l'espoir que leurs spectres seraient plus accessibles à l'analyse. Nous avons notamment trouvé une émission dans le visible pour l'eau et l'eau lourde (2). L'étude de l'hydrogène sulfuré et du deutérium sulfuré a été entreprise dans le but de retrouver des spectres analogues. Or, jusqu'à maintenant, nous n'avons pas observé de tels spectres. Par contre, nous avons trouvé une émission due à la transition $^3\Sigma_u^- \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$ de la molécule de soufre S_2 et des spectres dus aux radicaux SH et SD. Ceux-ci sont produits et excités par une décharge de 3.000 V, 3 mA en courant alternatif de 50 périodes dans les gaz H_2S et D_2S respectivement.

On a observé pour le radical SH, les bandes (0,0) à 3.236,6 Å et (0,1) à 3.533,5 Å de la transition $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$ et pour SD les bandes (0,0) à 3.227,3 Å, (0,1) à 3.435,6 Å et (0,2) à 3.667,5 Å. Pour le radical SD à l'état fondamental, on trouve les constantes de vibration suivantes : $\omega''_e = 1.933\ cm^{-1}$, $\omega''_e x''_e = 24{,}5\ cm^{-1}$. Les valeurs correspondantes pour SH : $\omega''_e = 2.692\ cm^{-1}$, $\omega''_e x''_e = 47{,}6\ cm^{-1}$ ont été déterminées à l'aide de relations isotopiques simples. Porter (3) a calculé les valeurs des constantes de vibration à l'état supérieur $^2\Sigma$; on déduit que celles-ci doivent être corrigées pour ω'_e au maximum de + 0,3 % et pour $\omega'_e x'_e$ de + 3 % environ.

La limite de prédissociation évaluée à 91,8 kcal peut être considérée comme une limite supérieure de la valeur de l'énergie de dissociation D''_0 du radical SH. En supposant que le rapport $\frac{D_0\ (\text{extrapolation linéaire}) - D_0\ (\text{réelle})}{D_0\ (\text{extrapolation linéaire})}$ est du même ordre de grandeur pour les états $^2\Pi$ et $^2\Sigma$ du radical SH que pour les états correspondants du radical analogue OH, l'extrapolation Birge-Sponer pour ces deux états conduit à une valeur

$$D''_0\ (SH) = 87 \pm 4\ k.\ cal.$$

D'après les données thermochimiques (4), l'énergie moyenne des liaisons SH dans la molécule H_2S a trois valeurs possibles, c'est-à-dire : E(SH) = 80,4, 82,4 ou 86,9 kcal. Celles-ci dépendent respectivement des valeurs 75,83 et 101 kcal. qui ont été proposées pour l'énergie de dissociation du soufre $D_0''(S_2)$ (5). La différence d'énergie entre les deux liaisons SH dans H_2S est probablement de l'ordre de 7 kcal. La valeur spectroscopique D''_0 (SH) correspond à celle de la deuxième liaison.

Notre valeur $D''_0(SH) = 87 \pm 4$ kcal. soutient donc la valeur thermochimique E(SH) = 86,9 kcal. ; la valeur de $D''_0(SH)$ serait vraisemblablement 83,5 k. cal. Par conséquent, il semble que la valeur la plus probable de $D''_0(S_2)$ serait 101 kcal.

RÉFÉRENCES

(1) H. Schuler. — *Spectrochimica Acta*, **4**, 85, 1950.
(2) S. Leach. — *C. R.*, **228**, 1006, 1949 ; H. Schuler et L. Reinebeck. — *Z. f. Naturforsch.*, **49**, 560, 1949.
(3) G. Porter. — *Faraday Soc.*, discussion n° 9, 60, 1950.
(4) F. Fehèr et E. Heuer. — *Z. anorg. Chemie*, **225**, 185, 1947.
(5) A. G. Gaydon. — *Dissociation Energies*, Chapman and Hall, London, 1947.

Séance du 23 janvier 1952

Paul Goldfinger. — **La chaleur de sublimation du carbone.**

Il résulte de notre ignorance sur la valeur exacte de la chaleur de sublimation du carbone — L_C — que *toutes les données sur les énergies de liaison ou de dissociation ou chaleurs de formation atomiques sont incertaines ou inexactes.* En essayant d'élucider cette question, on a émis *une série d'hypothèses contradictoires, qui ont miné la confiance dans la validité des méthodes pour mesurer les énergies de formation atomiques des éléments* (1). Nos résultats montrent qu'il n'y a pas de contradiction entre les mesures antérieures, mais qu'elles étaient insuffisantes pour arriver à une conclusion.

1. *a)* Pour calculer une chaleur de réaction (ou de transformation), on se sert, soit de l'équation

$$\Delta H_T = (RT_1T_2/T_1 - T_2)\ln(p_1/p_2),\ \textit{II}^e\ \textit{principe}\ (1),$$

soit de

$$\Delta H_0 = -RT.\ln p + T\Delta S\ \ \textit{III}^e\ \textit{principe}\ (2).$$

On voit immédiatement qu'*une erreur sur T a une influence* $T/(T_1 - T_2)$ *fois plus grande d'après le IIe que d'après le IIIe principe ;* il en est de même pour les erreurs sur p.

b) La *vitesse d'évaporation* ($v_{év.}$) à une température donnée est toujours égale à la vitesse de condensation à l'équilibre ($v_{cond.\ éq.}$). On a donc

$$v_{év.} = v_{cond.\ éq.} = f.1/4.n\,\bar{c}.s = fk.P_{éq.}(MT)^{-1/2} = fk_c.P_{eq.}T^{-1/2} \quad (3)$$

où f est le coefficient de condensation, n le nombre d'atomes par cm^3 à l'équilibre, $\bar{c}$ la vitesse moléculaire moyenne, $P_{éq.}$ la tension de vapeur en atmosphères, T la température en °K ; k réunit une série de constantes universelles, pour le carbone $k_c = 46{,}2.10^{25}$, si la vitesse est mesuré en atomes par minutes.

Dans une *cellule d'effusion de Knudsen*, à grande surface intérieure — S — et à petite ouverture — s —, il s'établit une pression P, éventuellement peu différente de $P_{éq.}$; on a alors $v_{cond.} = f.k'.P.S.$; $v_{év.} = f.k'P_{éq.}.S$, et pour la vitesse d'effusion : $v_{eff.} = v_{év.} - v_{cond.} = f.k'.S(P_{éq.} - P) = k's.P$ (4).

Toutes les particules qui frappent la surface s de l'ouverture effusent, si la pression est suffisamment basse pour obtenir un *rayon moléculaire*. En faisant varier le rapport $s/S = \sigma$, on peut ainsi déterminer f et $P_{éq.}$. Pour $\sigma \ll f$ on a $P \sim P_{éq}$.

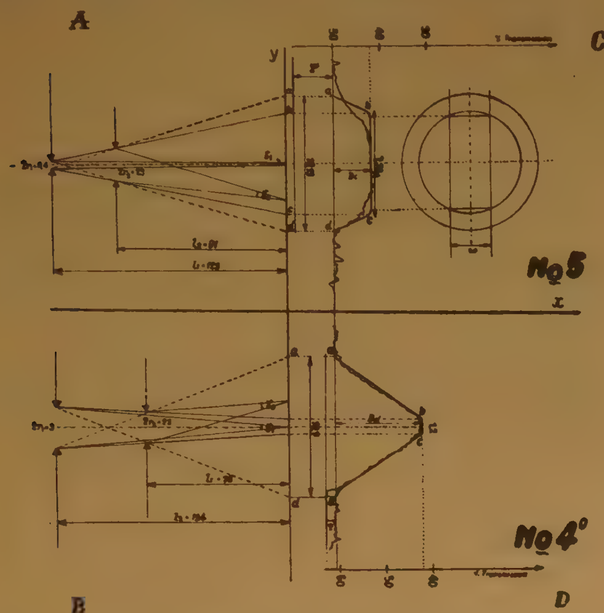


Fig. 1. — *Tracés microphotométriques de dépôts typiques.* Ouverture de cellule 0,4 mm (C) et 3 mm (D). Géométrie correspondante (A) et (B). l_1 : distance ouverture... récepteur. l_2 : distance collimateur... récepteur. — L' « ombre » b-c et la « pénombre » a-b et c-d montrent l'accord parfait de la géométrie « calculée » et « mesurée ».

2. *a)* Un *four en anneaux de graphite*, dont une partie forme une *cellule de Knudsen*, est chauffé par un courant de 10 à 15 kW et gardé par des écrans de rayonnement en tantale et en molybdène. Des ouvertures dans les écrans, dont l'une de 2,3 mm, servant de collimateur, laissent passer le rayon moléculaire s'échappant de l'orifice de la cellule (diamètre 0,4 mm, $\sigma = 1/24.000$ dans une série et 3 mm, $\sigma = 1/400$ dans l'autre) vers le récepteur formé d'une plaque de verre. L'appareil se trouve dans une cloche à vide, refroidie à l'eau, de 60 cm de diamètre, évacuée, même aux plus hautes températures à une pression nettement inférieure à 10^{-4} mm. Deux hublots permettent l'observation et le pyrométrage [2], un passage tournant permet d'interchanger les récepteurs, sans ouvrir la cloche et de les sortir du chemin optique du pyromètre.

b) Après avoir exposé plusieurs récepteurs à des rayons moléculaires, issus de la cellule (entre 2.400 et 2.800° K), on examine les dépôts au microphotomètre. La figure 1 montre l'*accord parfait de la géométrie.* De plus, il apparaît que la *vitesse d'évaporation est beaucoup plus faible que la vitesse d'effusion*, quoique la température de la surface et de l'intérieur de la cellule ne diffèrent pas beaucoup. La formule (4) donne à partir de la vitesse d'évaporation et d'effusion *une valeur f comprise entre* 1/300 *et* 1/3.000. La chaleur d'évaporation déduite de mesures de vitesse d'évaporation [3,6] est donc de 30 à 35 kcal. trop élevée (RT ln f), si on admet $f \sim 1$.

c) A partir de l'équation (3), on trouve :

$$D/\gamma t = f_r.k_g.P_{éq.}T^{-1/2}.k_c.12{,}01/2{,}303.6{,}02.10^{23} \quad (5)$$

où D est la densité optique du dépôt, γ l'angle solide, qui détermine l'intensité reçue sur le récepteur (voir fig. 1) et t le temps de pose en minutes ; $f_r \sim 0{,}2$, le coefficient de condensation du carbone sur le récepteur et $k_g = 1{,}1.10^5 cm^2g^{-1}$, son coefficient d'absorption, ont été déterminés par SIMPSON et al. [3]. Nous pouvons ainsi représenter simultanément avec des échelles adéquates $\log(D/\gamma t)$ et $\log p = f(l/T)$. La figure 2 montre que pour $\sigma = 1/24.000$, les points sont représentés par une courbe correspondant à $L_c = 141{,}9 \pm 2{,}8$ *kcal.*

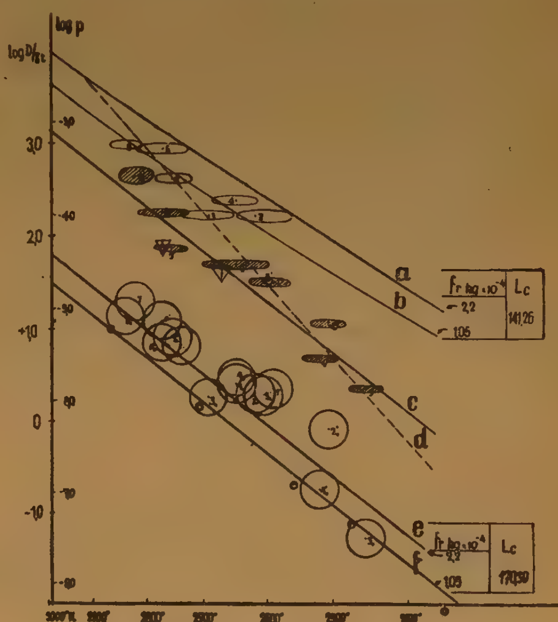


Fig. 2. — *Courbes de tension de vapeur mesurées et calculées (équat. 5).* Ellipses blanches : $\sigma = 1/24.000$; ellipses hâchurées : $\sigma = 1/400$; cercles : vitesse d'évaporation. — La grandeur des cercles et des ellipses représente l'incertitude maximum. Points noirs : MARSHALL et NORTON (l.c.) ; triangles : BREWER et MASTICK (l.c.) — La pente de la droite (d) tracée par les points $\sigma = 1/24.000$ et $\sigma = 1/400$ correspondrait à $L_c \sim 235$ kcal., en désaccord flagrant avec les valeurs absolues des pressions mesurées.

3. *a)* Pour $\sigma = 1/400$, la pression dans la cellule est nettement plus basse (fig. 2), ce qui explique les valeurs de tension de vapeur communiquées par BREWER et al. [4], mais les fluctuations de leurs résultats ne justifient pas une conclusion nette. Les craintes que nous avions émises au sujet de perturbations par des impuretés provenant de l'intérieur de la cellule ou d'une autre partie de l'appareil, lors de nos premières mesures [5] avec $\sigma = 1/5.000$,

sont écartées maintenant, grâce au *contrôle exact de la géométrie*, de la *constance de valeurs de* L_c dans les mesures successives et à l'accord très satisfaisant des *vitesses d'évaporation* que nous avons trouvées avec des données antérieures [3,6].

b) Les *anciennes mesures* de tension de vapeur du carbone discutées autrefois [7], et celles de RIBAUD et BÉGUÉ [8], quoique moins directes, sont en accord avec nos résultats, dans les limites où ces mesures ont été faites dans les conditions adéquates pour atteindre l'équilibre. A cause du *faible coefficient de condensation* du carbone, les écarts observés sont toujours dans le sens d'une *pression trop basse*.

c) La relation thermochimique bien connue, $L_c + 85{,}79$ kcal $= D_{CO}$, a permis de faire une liste de valeurs de L_c, compatibles avec les valeurs de l'énergie de dissociation de l'oxyde de carbone, D_{CO} obtenues spectroscopiquement. Mais la spectroscopie ne permet pas de décider entre les quatre valeurs suivantes :

	(a)	(b)	(c)	(d)	
L_c	125,03	135,74	141,26	170,39	kcal
D_{CO}	210,82	221,53	227,05	256,18	»

Notre résultat exclut les cas (a) et (d). Les expériences de collisions électroniques dans CO [9] éliminent (d) et rendent (a) improbable. Les études de collisions électroniques dans le méthane [10] excluent (d), il en est de même de la photodissociation de CO [11]. Toutes ces données antérieures, sans être concluantes, sont donc en accord avec notre résultat ; celui-ci favorise le cas (c), mais la discussion des erreurs de mesure possibles, montre qu'à l'heure actuelle, le cas (b) ne peut pas être exclu par des mesures d'équilibre. Il nous semble toutefois qu'une discussion du spectre de CO, les cas (a) et (d) étant exclus, favoriserait également le cas (c).

* * *

Le présent travail a pu être mené à bonne fin, grâce à l'aide matérielle de l'Administration de l'E.C.A., du Centre National Belge de Chimie Physique Moléculaire et de l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche dans l'Industrie et l'Agriculture et grâce à la collaboration de MM. Th. DOEHAERD et F. WAELBROECK.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Cf. P. GOLDFINGER. — *L'Industrie Chim. Belge*, 1951-52, sous presse.
(2) Nous tenons à remercier M. le Professeur RIBAUD de nous avoir autorisés à étalonner cet instrument au Laboratoire des Hautes Températures de la Sorbonne et M. M. ROANNET de l'aide efficace dans cette opération.
(3) O. C. SIMPSON, R. J. THORN et G. H. WINSLOW. — *A.E.C.D.* 2680, 1949.
(4) L. BREWER, P. GILLES et F. A. JENKINS. — *J.C.P.*, **16**, 797, 1948 ; L. BREWER et D. MASTICK. — *U.C.R.L.*, 572, 1949.
(5) P. GOLDFINGER et W. JEUNEHOMME. — *Rev. Inst. Fr. du Pétrole*, **4**, 427, 1949, 3d Symposium on Combustion, etc. Minneapolis, 1948.
(6) A. L. MARSHALL et F. G. NORTON. — *J.A.C.S.*, **72**, 2116, 1950.
(7) P. GOLDFINGER et W. JEUNEHOMME. — *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 1591, 1936.
(8) G. RIBAUD et J. BÉGUÉ. — *Comptes Rend.*, **221**, 73, 1945, J. BÉGUÉ, *Thèses*, Paris, 1945.
(9) *cf.* H. D. HAGSTRUM. — *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 185, 1951.
(10) C. A. MC DOWELL et J. W. WARREN. — *Disc. Faraday Soc.*, **10**, 53, 1951.
(11) K. FALTINGS, W. GROTH et P. HARTECK. — *Zs. f. phys., Ch.*, B **41**, 15, 1938.

Séance du 5 février 1952

PAUL CAPRON. — **Isomérie nucléaire et niveaux de capture des neutrons lents.**

L'étude comparative des sections efficaces de capture des neutrons lents dans la formation des paires isomériques du brome et du rhodium montre une différence pour les neutrons « C » et les neutrons de résonance. Cela implique l'existence de plus d'un niveau de capture et on doit s'attendre à trouver une différence dans le recul des deux noyaux isomériques lors de l'émission des rayons gamma de liaison. Cette propriété est mise en évidence de deux manières : 1) par la mesure de la rétention qui est trouvée différente ; 2) par la mesure de la concentration dans un champ électrique où les deux isomères sont recueillis dans des proportions différentes de celles de leur section efficace de formation. L'interprétation purement mécanique du phénomène de rétention n'apparaît pas pouvoir justifier les différences trouvées expérimentalement. Il semble que l'ionisation et l'excitation des atomes de recul aient un rôle déterminant.

Séance du 13 février 1952

MARCEL ABRIBAT et JACQUES POURADIER. — **Influence du solvant d'étalement sur les caractéristiques des films superficiels monomoléculaires.**

Le but de cet exposé n'est pas de présenter des résultats nouveaux, mais de discuter certaines hypothèses auxquelles nous avons été conduits en associant des résultats obtenus sur des macromolécules de natures diverses.

1) Les acétates de cellulose peuvent être étalés sur l'eau en des films macromoléculaires stables [1] [2] et on a en particulier étudié un acétate secondaire à 38,9 % d'acétyle. Cet acétate est soluble dans les mélanges chlorure de méthylène — alcool contenant entre 15 et 40 % d'alcool. Les étalements réalisés à partir de ces solutions sous des pressions inférieures à 0,1 dyne/cm engendrent des films superficiels stables dont les détentes et compressions sont réversibles. Les caractéristiques de ces films varient très légèrement avec la composition du mélange solvant et la masse moléculaire de l'acétate étudié, déterminée d'après la pente à l'origine de l'isotherme de compression, est de 41.000 ± 2.000. Cet acétate de cellulose est également directement soluble dans l'acétone et le dépôt de quelques gouttes de la solution acétonique sur de l'eau donne un film superficiel dont les caractéristiques diffèrent de celles des films envisagés ci-dessus. L'encombrement d'un groupe acétoglucosique est plus faible et le domaine d'existence du gaz superficiel s'étend sur un intervalle de concentration et de pression superficielles plus grand que dans le cas précédent [3]. La pente à l'origine de l'isotherme de compression conduit à une masse moléculaire de 42.000 ± 3.000 et analogiquement au cas précédent les compressions et détentes sont réversibles. Il a été montré que les écarts observés ne doivent pas provenir d'un mauvais étalement [3] et on a admis, pour expliquer ces différences de comportement, que la configuration de la molécule d'acétate de cellulose à la surface de l'eau dépend du solvant d'étalement, soit qu'une partie de celui-ci reste fixée par solvatation sur les macromolécules et agisse sur leur pelotonnement, soit que les liaisons intramoléculaires qui unissaient les différentes parties des molécules d'acétate de cellulose avant étalement n'aient pas été rompues au contact de l'eau et que la molécule étalée ait une configuration voisine de celle qu'elle avait en solution.

2) Les molécules de gélatine en solution peuvent être, suivant la température, dispersées moléculairement (sol) ou plus ou

moins associées (gel). La comparaison des isothermes de compression des films obtenus en déposant la gélatine sous la forme sol ou sous la forme gel révèle des différences considérables [4] [5].

La pente dans la zone gazeuse donne respectivement pour masse de l'unité superficielle 34.000 ± 4.000 et 59.000 ± 10.000 selon que la gélatine a été déposée à l'état de sol ou de gel. Les épaisseurs des films sont plus fortes lorsque la gélatine est déposée à l'état de gel et, à égalité de pression superficielle, les films obtenus à partir de gels ont une viscosité supérieure à celle des films provenant de dispersions moléculaires [6]. La masse de 34.000 trouvée en étalant la gélatine dispersée moléculairement étant voisine de la valeur 39.000 mesurée par osmométrie, il est logique d'admettre que l'on mesure réellement la masse moléculaire de la gélatine. Il semble au contraire que les associations de molécules déposées lorsqu'on travaille sur la forme gel ne se dissocient pas ou ne se dissocient qu'incomplètement, même lorsque le film superficiel a les propriétés d'un film gazeux.

3) J. Guastalla [7] étudiant des films monomoléculaires de chlorure de polyvinyle a trouvé des épaisseurs de l'ordre de 50 à 80 Å. Pour expliquer ces épaisseurs exceptionnellement grandes, il a supposé que la molécule de chlorure de polyvinyle garde en surface la forme de pelote qu'elle possède en solution.

L'étude de ces trois substances macromoléculaires de constitution très différente conduit à supposer que les liaisons intramoléculaires qui unissaient les différentes parties d'une macromolécule ne sont pas rompues au contact de l'eau ou qu'elles ne le sont que partiellement. Dans le cas de la gélatine, cette remarque doit même être étendue aux liaisons intermoléculaires qui assurent la cohésion des associations de molécules.

D'autre part, on remarque, en comparant les isothermes de compression des films d'acétate de cellulose obtenus à partir de solutions dans le mélange chlorure de méthylène-alcool et dans l'acétone que la région gazeuse s'étend sur un intervalle de concentration et de pression superficielle beaucoup plus grand lorsqu'on utilise l'acétone, comme solvant. Autrement dit, il est beaucoup plus facile de déterminer la masse moléculaire de l'acétate de cellulose secondaire étudié en travaillant avec des solutions dans l'acétone.

Pratiquement, pour mesurer une masse moléculaire par la technique superficielle, on a intérêt, chaque fois que cela est possible, à rechercher le solvant qui conduit à l'isotherme de compression la plus aplatie. Cependant, il faut vérifier que la masse mesurée correspond bien à la molécule et non à des associations moléculaires.

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. Clément et J. Pouradier. — *J. Chim. Phys.*, **46**, 620, 1949.
(2) R. Ruyssen et S. Frank. — *Ind. Chim. Belge*, **16**, 389, 1951.
(3) M. Abribat et J. Pouradier. — *C. R.* **233**, 1606, 1951.
(4) J. Pouradier et M. Abribat. — *J. Chim. Phys.*, **43**, 186, 1946. — *Surface Chemistry*, Butterworths Scientific Publications, Londres, 1949, p. 135.
(5) J. Pouradier. — *Thèse Paris*, 1948.
(6) J. Pouradier. — *J. Chim. Phys.*, **46**, 627, 1949.
(7) J. Guastalla. — *J. Chim. Phys.*, **43**, 184, 1946.

Jacques Pouradier et Mlle A. M. Venet. — **Dégradation de la gélatine en solution.**

Les auteurs qui ont étudié la dégradation de la gélatine ont admis généralement, explicitement ou implicitement, que la vitesse d'hydrolyse des liaisons peptidiques est indépendante de la nature des amino-acides qui la constituent.

L'étude de l'évolution des masses moléculaires moyennes numérique et viscosimétrique en fonction de la durée d'hydrolyse montre que cette hypothèse ne peut être retenue.

Une formule approchée est proposée pour rendre compte de la cinétique de la dégradation.

Voir mémoire au *Journal de Chimie Physique*, **49**, 238, 1952.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU MOUILLAGE

I. — Introduction à l'étude tensiométrique du mouillage (liquides purs)

par Jean GUASTALLA.

Manuscrit reçu le 3-9-51

SOMMAIRE

A) La tension superficielle est liée essentiellement à la rupture des liaisons entre des couples de molécules lorsque ces molécules passent en surface. On propose une analogie avec le travail à fournir pour séparer, maillon après maillon, deux chaînes aimantées accolées.

B) On examine l'émersion d'une lame *mouillable* verticale immergée dans un liquide : au début de l'ascension, l'opérateur qui fait émerger la lame travaille contre la tension superficielle γ *et* contre le poids du ménisque, mais à chaque instant la force qu'il exerce est égale au poids du ménisque *transmis* par la surface liquide. Au-delà du point de raccordement tangentiel, l'opérateur ne travaille plus que contre la tension superficielle.

C) On étudie l'émersion d'une lame *imparfaitement mouillable* : un moment vient, au cours de l'ascension, où l'on constate un changement de régime : on passe brusquement de la déformation du ménisque appuyé sur le bord supérieur de la lame au démouillage lorsque le travail élémentaire d'ascension de la lame enrobée de liquide, pour une hauteur dh, devient plus grand que le travail élémentaire de démouillage ($\tau\, dh$ pour une lame de périmètre unité). Dès lors, l'angle de raccordement est θ tel que $\tau = \gamma \cos \theta$. A partir du moment où la lame émerge « à sec », on ne travaille plus qu'à démouiller la lame ; une simple mesure de force permet la détermination du travail de démouillage τ (ou « tension d'adhésion »). On observe, *à la plongée*, des phénomènes analogues dans le cas d'une lame « hydrophobe » (τ négatif) (on suppose toujours ici l'hystérésis de mouillage négligeable).

D) Dans le cas de solides *idéalement secs* à l'émersion et à l'immersion, le travail de démouillage τ est relié à la tension superficielle γ et à l'énergie libre d'adhésion W par la relation $\tau = W - \gamma$. Des modèles macroscopiques (chaînettes aimantées et réglettes de fer) aident à comprendre le mécanisme du phénomène, sans que l'on ait à faire intervenir des grandeurs mal connues telles que la tension superficielle du solide ou la tension interfaciale solide-liquide, qui ne jouent aucun rôle dans le phénomène étudié.

E) Dans le cas où le solide émerge du liquide, sec en apparence, mais couvert de molécules adsorbées à partir de la vapeur saturante du liquide, on doit recourir aux conceptions de HARKINS pour relier à d'autres grandeurs le travail *pratique* de démouillage $\tau = \gamma \cos \theta$. Il s'exprime alors par :

$$\tau = W - \gamma - \pi_e,$$

π_e étant la « pression d'étalement » du liquide sur le solide.

Les deux premiers paragraphes de ce mémoire constituent un rappel de données fondamentales ; rappel assez long, mais indispensable à la clarté de ce qui va suivre ; rappel d'autant plus indispensable que l'enseignement habituel de ces données, en France, est assez sommaire. Dans ces deux paragraphes, l'auteur revendique la seule paternité de la présentation didactique de certaines idées (analogies mécaniques en particulier). La contribution personnelle de l'auteur trouve essentiellement sa place au troisième paragraphe (émergence d'une lame imparfaitement mouillable), qui justifie l'emploi de la technique tensiométrique proposée.

A) GÉNÉRALITÉS SUR LA TENSION SUPERFICIELLE.

Rappelons qu'un accroissement (isotherme et réversible) de la surface libre d'un liquide est accompagné d'un accroissement d'énergie libre : l'essentiel du phénomène représente la somme des petits travaux qu'il a fallu effectuer contre les forces de cohésion des molécules (*).

On peut se faire une image commode du processus du phénomène grâce à une analogie mécanique que j'exposerai brièvement, ayant à l'utiliser ultérieurement. Soit deux chaînettes extrêmement légères dont les maillons sont convenablement aimantés. Appliquons les deux chaînettes l'une contre l'autre, de façon que les maillons s'accolent par paires. Puis efforçons-nous de les séparer en tirant horizontalement dans deux directions opposées une extrémité de la première chaîne et l'extrémité de la seconde qui se trouvent en contact (fig. 1). Pour y parvenir, il faudra travailler contre les forces de cohésion entre maillons accolés, paire après paire. Si l'effort de l'expé-

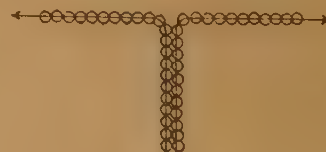


Fig. 1.

(*) Cf. HARKINS et CHENG. (*J.A.C.S.*, 1921, **43**, 35). HARKINS remarque que la tension superficielle est égale à la *moitié* du travail à fournir pour rompre (d'une façon isotherme et réversible) une colonne liquide de 1 cm² de section, de façon à faire apparaître deux surfaces libres ayant chacune pour aire 1 cm² ; c'est-à-dire à la moitié de l'énergie libre de cohésion du liquide.

rimentateur se relâche, les deux maillons qui viennent d'être séparés vont tendre à s'accoler à nouveau, et ainsi de suite.

Considérons maintenant une section d'un liquide contenu dans une cuve à bord mobile (*), par un plan vertical perpendiculaire au bord mobile (fig. 2).



Fig. 2.

Les molécules *superficielles* du liquide sont astreintes à une *densité constante par* cm^2 : toute augmentation d'aire suppose un appel en surface de molécules profondes, toute diminution d'aire suppose une expulsion de molécules superficielles vers le sein du liquide.

On peut isoler par la pensée, dans la section verticale du liquide, un double chapelet de molécules partant de la surface vers le sein du liquide, et imaginer que toute augmentation d'aire libre a pour conséquence le déroulement en surface de ce double chapelet, ce qui implique une série de travaux contre les forces de cohésion entre les molécules (le travail le plus important correspond à la séparation de deux molécules immédiatement voisines). On conçoit également que l'opération inverse se fasse spontanément si on laisse à la surface libre la possibilité de diminuer.

Soit, au total, γ le travail à fournir pour créer d'une façon isotherme et réversible 1 cm² de surface liquide ; pour déplacer horizontalement de dl l'unité de longueur de ce bord mobile (en augmentant la surface liquide) il faut fournir

$$d\mathfrak{T} = \gamma \, dS = \gamma \times 1 \times dl = f \times dl ;$$

ainsi le travail par cm² γ est égal à la force à exercer horizontalement par cm du bord mobile pour maintenir l'équilibre, c'est-à-dire à la *tension superficielle* du liquide ; γ, qui est une énergie libre par unité de surface ou une force par unité de longueur, s'exprime en ergs/cm² ou en dynes/cm, ce qui revient au même.

Les calculs relatifs aux équilibres capillaires peuvent souvent être conduits en explicitant les conditions de minimum d'énergie libre d'un système. Mais on les simplifie parfois beaucoup en partant directement de l'idée que la surface liquide est le siège d'une tension constante. Il faut être certain toutefois que lors d'une transformation la surface libre ne « décolle » pas de sa ligne d'appui initiale. Ce n'est pas toujours le cas (voir § C).

(*) Matériel d'une expérience fictive, commode pour un exposé mais difficilement réalisable. Tout effet autre que celui de l'énergie superficielle est supposé négligeable, ou éliminé par le calcul, ou compensé.

B) Ascension d'une lame mouillable.

Postulons que les molécules de *certains* liquides ont pour *certains* solides une affinité si forte qu'il est alors impossible de faire sortir le solide *sec* du liquide. C'est le cas, par exemple, du verre bien propre et de l'eau pure.

Accrochons une lamelle de verre rectangulaire extrêmement mince à un fil très fin (fig. 3). Immergeons-la dans l'eau, et faisons-la sortir progressivement en mesurant à chaque instant la force verticale f exercée sur la lame en fonction de la hauteur h du bord supérieur de la lame au-dessus du plan horizontal de la surface liquide non perturbée (niveau zéro).



Fig. 3.

Première phase de l'ascension.

A partir du moment où le bord supérieur de la lame atteint la surface liquide, celle-ci se déforme sans dégager la lame. Soit, à un instant quelconque de cette phase de l'ascension, α l'angle du plan tangent au ménisque le long de son arête avec le plan vertical de la lame (angle mesuré *dans le liquide*) (fig. 4).

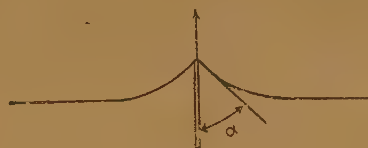


Fig. 4.

A l'affleurement, l'angle α est droit ; puis il diminue quand la hauteur h augmente.

Les lois classiques de la capillarité indiquent que la force verticale d'origine capillaire qui agit sur la lame est égale à chaque instant à $\gamma \cos \alpha \times \varpi$ (γ étant la tension superficielle du liquide, ϖ le périmètre de la lame). Si la lame est idéalement mince, la poussée d'Archimède est négligeable, et la force d'origine capillaire est la seule force qui agisse sur la lame.

On a :

$$f = \gamma \, \varpi \cos \alpha .$$

La forme de la section droite du ménisque est connue (*) (fig. 5). On la détermine en considérant la différence des pressions qu'une surface liquide,

(*) Cf. H. Bouasse, *Capillarité* (Delagrave, Paris, 1924) p. 195; R. Matalon, *Thèse*, (Lyon 1948).

siège d'une tension, peut, en se courbant, supporter entre ses deux faces (*). Tout ménisque cylindrique s'appuyant d'un côté sur une droite horizontale et se raccordant d'autre part (théoriquement à l'infini) à

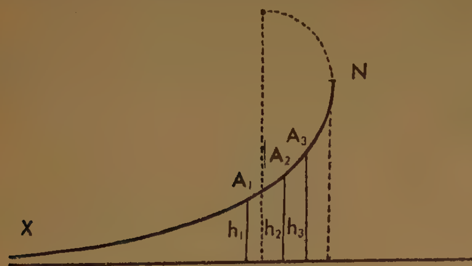


Fig. 5. — (D'après Bouasse).

la surface libre horizontale du liquide a pour section droite une certaine portion de cette courbe, *courbe unique pour un liquide donné à une température donnée.*

Ainsi, dans un cas donné (eau pure à 20° par exemple), pour des hauteurs successives de la lame h_1, h_2, h_3..., chacun des deux ménisques (de part et d'autre de la lame) aura pour section les arcs A_1X, A_2X, A_3X, etc. et leurs symétriques (X étant en principe à l'infini). C'est dire que lorsqu'on passe d'une position h à une position $h + dh$ de la lame, le ménisque correspondant à h est simplement *décalé par translation horizontale* et *complété* par une tranche élémentaire d'épaisseur dx, limitée à sa partie supérieure par une aire de section dS = AA′ (fig. 6).

Le travail élémentaire fourni par l'opérateur pour élever la lame de dh peut être considéré comme la somme de deux travaux, utilisés respectivement :

a) l'un, à élever le liquide contenu dans la tranche de hauteur h et d'épaisseur dx (ceci de part et d'autre de la lame) ;

b) l'autre, à accroître la surface libre du liquide. Cette surface est *augmentée* de l'aire cylindrique élémentaire de section AA′ = dS, qui s'appuie sur le bord supérieur de la lame ; mais elle est *diminuée* de l'aire élémentaire (plane) de section dx balayée par la translation horizontale de la portion AX du ménisque (ceci de part et d'autre de la lame).

Mais la force verticale f que l'opérateur exerce sur la lame à chaque instant *n'est pas* la somme du poids de l'eau du ménisque et de la composante verticale de la « force » capillaire : c'est *soit l'un, soit l'autre* (ou, plus exactement, *l'un transmis par l'autre*). En effet l'eau du ménisque ne pèse pas directement sur la lame. Elle n'est « accrochée » à la lame que *par la surface liquide*, qui prend appui sur le bord de la lame.

Une analogie mécanique, à nouveau, nous aidera à comprendre ce qui se passe. Imaginons une chaîne pesante posée à terre. Soulevons cette chaîne par l'intermédiaire d'un ressort très léger (fig. 7). Le ressort se tendra d'autant plus qu'un plus grand nombre de maillons auront été soulevés. Le travail de l'opérateur sera utilisé à deux fins : travail contre la force de tension du ressort, travail contre le poids

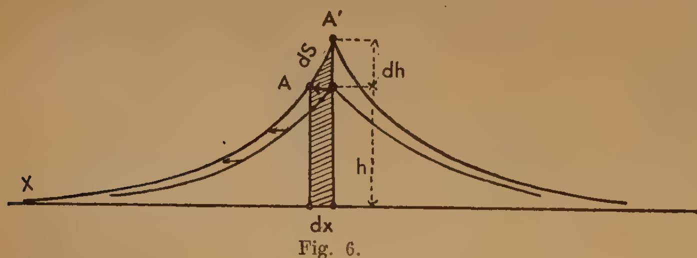


Fig. 6.



Fig. 7.

des chaînons soulevés. Mais à chaque instant la *force* exercée par l'opérateur sera égale *soit* à la tension du ressort, *soit* au poids des maillons soulevés.

Deuxième phase de l'ascension.

La hauteur h du bord supérieur de la lame a atteint le point de la courbe théorique où la tangente est verticale (pour l'eau, h est alors voisin de 3.8 mm). L'angle α est devenu nul.

(*) Rappelons que les lois de l'hydrostatique s'appliquent à l'intérieur du ménisque : au-dessus du niveau zéro, la pression dans le liquide est inférieure à la pression atmosphérique. Un élément cylindrique de surface liquide de section droite dS (fig. 5 *bis*) supporte une différence de pression égale à $\gamma \frac{d\alpha}{dS}$; or, si la hauteur de cet élément de surface au-dessus du niveau zéro est Z, la dépression est égale à $\rho g Z$. Tel est le point de départ d'un calcul assez ardu.



Fig. 5 *bis*.

Au-delà de ce point, l'ascension fait émerger du ménisque une lame *mouillée* : le ménisque se raccorde tangentiellement, non au solide, mais à la face extérieure d'une *gaîne de mouillage* très mince (1), dont la surface a les mêmes propriétés énergétiques que la surface d'une couche liquide épaisse.

A partir de ce moment, le ménisque reste immuable, et l'on peut considérer qu'une ascension élémentaire dh de la lame de périmètre ϖ augmente la surface libre liquide de la gaîne de mouillage de ϖ dh (le reste de la surface libre conservant une aire constante). L'augmentation d'énergie libre correspondante est γ dS $= \gamma \varpi$ dh. Le travail mécanique compensateur est f dh, d'où à l'équilibre $\gamma = $ f/ϖ. Le mécanisme est équivalent à celui de la cuve à bord mobile, mais il est *pratiquement réalisable*, et constitue l'un des meilleurs dispositifs de mesure de la tension superficielle (méthode dite de Wilhelmy) (2),

Courbe de traction.

Si l'on porte la force verticale exercée sur la lame (d'épaisseur négligeable) en fonction de la hauteur du bord supérieur au-dessus du niveau zéro, à partir de l'affleurement jusqu'à la position de raccordement tangentiel et au-delà, on obtient une *courbe de traction.* Comme la force est égale au poids du liquide soulevé au-dessus du niveau zéro, les ordonnées de la courbe de traction représentent (à un facteur constant de densité près) les aires AHX de la section droite du ménisque (fig. 6). La figure 8 représente, d'après R. Matalon qui l'a établie par le calcul et vérifiée expérimentalement (3), la courbe de traction correspondant à une lame de périmètre unité, et un liquide de densité 1 et de tension superficielle 75 (cas de l'eau vers 0° C.).

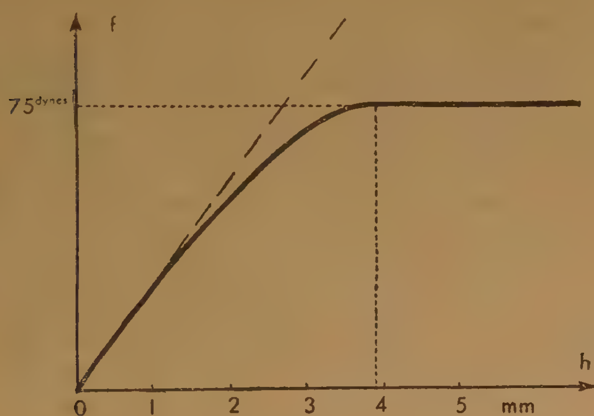


Fig. 8. — (D'après R. Matalon.)

Le travail élémentaire total fourni par l'opérateur pour une ascension dh est égal à f dh = $\varpi \gamma \cos \alpha$ dh. Pour des ascensions élémentaires dh *toutes égales entre elles*, le travail élémentaire est d'autant plus grand que la hauteur h est plus grande (et l'angle α plus petit), jusqu'au point où l'angle α est nul ; au-delà de ce point, la force f est constante, et les travaux élémentaires fdh égaux entre eux (aires hachurées, fig. 9).

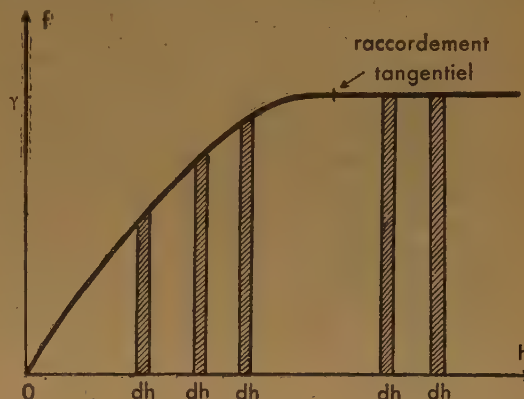


Fig. 9.

C) Emergence d'une lame imparfaitement mouillable.

Répétons l'expérience avec une lame imparfaitement mouillable (par exemple avec de l'eau et une lame très mince de plexiglas, pour fixer les idées) (4).

Première phase : ascension du ménisque.

Le commencement de l'ascension est identique à celui d'une lame parfaitement mouillable. On peut tracer le début d'une courbe de traction superposable à la précédente.

(1) L'épaisseur de la gaîne de mouillage peut correspondre à quelques *centaines* ou quelques *milliers* d'assises moléculaires ; elle ne paraît pas justiciable des lois de la capillarité classique. Cf. — entre beaucoup d'autres travaux sur ce sujet — ceux de E. Duclaux, Derjaguin, Schoffield.

(2) Au sujet de l'utilisation de la méthode de la lame, voir principalement : Wilhelmy, *Ann. Physik*, 119, (1863), p. 177 ; Frumkin, *Zeit. Phys. Chem.*, 116, (1925), p. 466 ; Dervichian, *J. Phys. Rad.* **6**, (1935) p. 221 et 429 ; Dognon et Abribat, *J. Phys. Rad.*, 10, (1939), p. 22 ; Fowkes, et Harkins *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, (1940), p. 3377 ; Brady, *J. Coll. Sc.*, **4**, (1949), p. 417, etc.

(3) Cf. *Thèse de* R. Matalon, Lyon 1948, à paraître. Les courbes expérimentales de Matalon sont établies, non avec une lame mouillable, mais avec un étrier à fil métallique horizontal très fin (cet auteur se propose l'étude des lames de savon tendues entre le liquide et l'étrier). Jusqu'au point où l'angle α est nul, le phénomène est évidemment le même avec une lame mouillable et un étrier mouillable.

(4) Solide et liquide sont supposés ici choisis de façon que l'angle de raccordement soit aigu. Ce qui se passe est un peu différent avec les systèmes à angle de raccordement obtus (voir, plus loin, *solides hydrophobes*).

Deuxième phase : émergence à sec.

Continuons à tirer la lame vers le haut : nous n'atteignons pas le raccordement tangentiel ; à partir d'une certaine hauteur, *la lame émerge à sec* et glisse par rapport au ménisque, qui se raccorde à la lame sous un angle θ non nul ; la forme du ménisque et l'angle θ resteront désormais immuables.

Nous pourrions, aussitôt après avoir fait cette constatation de l'aspect du phénomène physique, conclure ce qui suit : à partir du point où la lame émerge à sec, l'opérateur *ne travaille plus contre la tension superficielle proprement dite* puisque l'aire de la surface *libre* liquide reste constant ; il ne *travaille plus à soulever le ménisque,* qui reste immuable ; l'opérateur ne travaille désormais qu'*à démouiller la lame.*

Mais essayons d'examiner les choses de plus près.

Mécanisme de l'émergence à sec.

Pour préciser l'interprétation du phénomène, introduisons une nouvelle grandeur : le travail à fournir pour créer d'une façon isotherme et réversible 1 cm² de surface solide *sèche* (*) aux dépens de 1 cm² de surface solide *mouillée,* la surface libre liquide restant constante pendant l'opération. Appelons cette grandeur *énergie libre de démouillage* (ou travail de démouillage) et désignons-la par τ.

Pour « démouiller » une aire élémentaire de la lame $dS = \varpi\, dh$, il faut fournir $d\mathfrak{T}' = \varpi\, \tau\, dh$.

Alors que, pour élever de dh la lame avec le ménisque qui s'appuie sur son bord supérieur, à un point quelconque de la *première phase* de l'ascension, il faut fournir

$$d\mathfrak{T} = \varpi\, \gamma \cos \alpha\, dh.$$

Mais, comme on l'a vu, $\cos \alpha$ dépend de la hauteur actuelle du ménisque, et les différents travaux élémentaires correspondant à une *même* ascension élémentaire dh sont de plus en plus grands à mesure que le ménisque est plus élevé.

Au cours de l'ascension de la lame, un moment pourra venir où le travail élémentaire correspondant à une nouvelle élévation dh du ménisque deviendra plus grand que le travail élémentaire correspondant au « démouillage » d'une même hauteur dh de la lame. Le système adoptera celui des deux mécanismes possibles qui augmentera le moins son énergie libre. On aura donc passage brusque d'un régime à l'autre lorsque $\gamma \cos \alpha$ sera devenu égal à τ. Soit θ l'angle défini par $\tau = \gamma \cos \theta$: pour $\cos \alpha < \cos \theta$, on aura déformation du ménisque ; au point où $\cos \alpha = \cos \theta$ commencera le démouillage de la lame.

(*) Ou tout au moins sèche en apparence (voir paragraphe E).

La figure 10 rend compte du phénomène. La courbe 1 est la courbe de traction pour une lame de

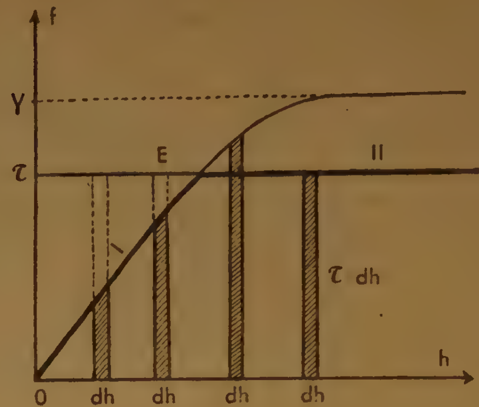


Fig. 10.

périmètre unité. Les aires hachurées représentent une série de travaux élémentaires correspondant à de mêmes accroissements dh de la hauteur du ménisque. La droite horizontale (II) a pour ordonnée τ. En deçà du point d'intersection E de la droite et de la courbe, les aires $f\, dh$ sont inférieures à l'aire du rectangle $\tau\, dh$; au-delà du point E, les aires $f\, dh$ sont supérieures à l'aire $\tau\, dh$; c'est dire que le phénomène *stable* est représenté par la *courbe* jusqu'au point E, et par la *droite horizontale* au-delà de ce point.

Si θ est la valeur particulière de l'angle α en E, on voit que $\tau = \gamma \cos \theta$.

Précisons encore, pour éviter toute confusion, que la lame étant *immobilisée* en position d'immersion partielle, l'*énergie libre du système est minimum si le ménisque monte jusqu'au point E,* où il se raccorde suivant l'angle θ. Elevons ou abaissons artificiellement le ménisque, le long de la lame immobile, à partir du point E : il faut dans les deux cas fournir du travail au système (fig. 11) : travail d'ascension moins travail de démouillage dans le cas d'une élévation, travail de démouillage moins travail d'ascension dans le cas d'un abaissement. Le travail à fournir est *positif* dans les deux cas (aires hachurées I et II de la fig. 11) (*).

(*) Comme l'angle α diminue constamment (jusqu'au raccordement tangentiel) quand h augmente, la dérivée $\frac{d\alpha}{dh}$ est négative. Appelons $-k$ la valeur de cette dérivée pour $\alpha = \theta$. Le travail élémentaire à fournir pour déplacer verticalement le ménisque de dh, *vers le haut ou vers le bas*, à partir de la position E, est égal à $\frac{1}{2}\, df.dh = \frac{1}{2}\gamma\,(-\sin \alpha)\,\frac{d\alpha}{dh}.\,(dh^2)$ (pour $\alpha = \theta$), c'est-à-dire $\frac{1}{2}\gamma\, k \sin \theta\, (dh^2)$ (travail positif dans les deux cas).

C'est dire que, *en théorie,* le ménisque gardera le long d'une lame verticale *mobile* une forme et une position immuable dans l'espace si l'émersion se poursuit au-delà du point E. L'opérateur — répétons-le — n'exerce plus aucun travail contre la tension superficielle ou contre le poids du liquide ; *il ne travaille plus qu'à démouiller le solide.*

A partir du point d'émergence à sec, on a donc :

$$d\mathfrak{T}' = \tau\, dS = \tau\, \varpi\, dh = f' dh,$$

d'où :

$$\tau = f'/\varpi$$

Cette relation justifie l'emploi d'un tensiomètre à lame pour mesurer directement l'énergie libre de démouillage (*).

(*) Les principales méthodes employées précédemment pour étudier les données physico-chimiques du mouillage (si on laisse de côté les méthodes empiriques) consistent :

a) soit à déterminer l'angle de raccordement, en projetant sur un écran une goutte ou une bulle en contact avec un solide, ou en l'examinant au microscope, ou en s'aidant d'un dispositif optique approprié (I) ; ou, mieux, à immerger dans le liquide, ou à faire émerger du liquide, une lame solide dont l'inclinaison est réglée de façon à supprimer tout ménisque courbe d'un côté de la lame (tilting plate method) (II) ;

b) soit à mesurer l'ascension capillaire dans un tube imparfaitement mouillable (ce qui revient en somme à déterminer τ) (III) ;

c) soit (ce qui revient au même) à mesurer la pression sous laquelle le liquide commence à progresser dans un tube capillaire imparfaitement mouillable, ou dans des pores capillaires (IV), méthode employée pour étudier la mouillabilité des corps pulvérulents.

La méthode de la lame, dont nous venons de justifier le principe, a les avantages de la méthode de la plaque inclinée (nettoyage facile des surfaces liquides), mais elle est d'une application plus aisée. Mes collaborateurs et moi-même l'avons proposée en 1948 (V) et utilisée depuis à étudier divers problèmes : hystérésis (VI), mouillage par couche monomoléculaire (VII), mouillage par une solution et adsorption sur le solide des molécules du corps dissous (VIII), adsorption de savons sur la cire extraite du Bacille de Koch (IX), mouillage interfacial (travail en cours).

RÉFÉRENCES :

(I) Rebinder (et al.). — *Koll. Zeit.*, 66 (1934), p. 212 ; Wark. —*Principles of Flotation* (Melbourne, 1938) ; Ferguson. — *Proc. Roy. Soc.*, A 53 (1941), p. 554 ; Adam et Schute. — *J. Soc. Dyers and Col.* (1937), p. 125 ; Wolstenholme et Schulman. — *Trans. Far. Soc.*, 46 (1950), p. 488 ; Richards et Carver. — *J.A.C.S.*, 43 (1921), p. 827. Langmuir. — *J.A.C.S.*, 59 (1937), p. 2405.

(II) Adam et Jessop. — *J. Chem. Soc.*, 127 (1925), p. 1863 ; Fowkes et Harkins, *J.A.C.S.*, 62 (1940), p. 3377. Voir aussi Ablett. — *Pilh. Mag.*, 46 (1923), p. 244.

(III) Bozanquet et Hartley. — *Phil. Mag.*, 42 (1921), p. 456.

(IV) Rosano et Guastalla. — *C. R. Ac. Sc.*, 230 (1950), p. 628 ; Bartell. — 4 th., *Coll. Symp. Monog.* (1926), p. 240.

(V) J. et L. Guastalla. — *C. R. Ac. Sc.*, 226 (1948), p. 2054.

(VI) L. Guastalla. — *C. R. Ac. Sc.*, 230 (1950), p. 824.

(VII) J. et L. Guastalla. — *C. R. Ac. Sc.*, 228 (1949), p. 1575.

(VIII) J. et L. Guastalla, Luzzati, Rosano, Sharaga. — *C. R. Ac. Sc.*, 231 (1950), p. 220.

(IX) D. Luzzati. — *C. R. Ac. Sc.*, 231 (1950), p. 308.

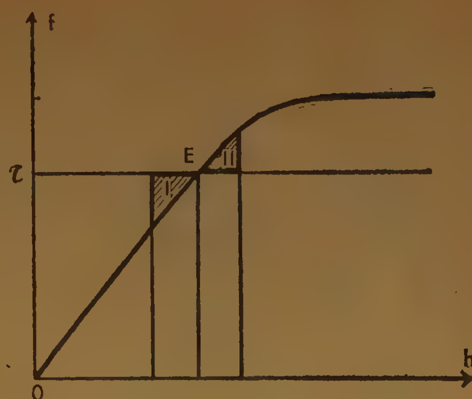


Fig. 11.

Solides hydrophobes.

Les solides appelés (assez incorrectement) hydrophobes se comportent d'une façon un peu différente.

Tentons de répéter avec une lame paraffinée l'expérience décrite avec une lame de plexiglas : nous n'y réussirons pas. Dès l'affleurement du bord supérieur de la lame avec le plan horizontal de la surface de l'eau, on constate la formation brusque d'un ménisque creux.

Toutefois, l'on peut observer un comportement absolument *symétrique* de celui de la lame de plexiglas si l'on *immerge* progressivement la lame paraffinée, en notant la force verticale en fonction de la hauteur du bord *inférieur* de la lame par rapport au niveau zéro. Les forces s'exercent *de bas en haut* (forces négatives). Les profondeurs du bord inférieur de la lame doivent être également comptées comme des hauteurs négatives.

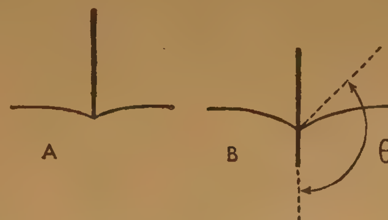


Fig. 12.

Si l'on enfonce progressivement la lame, on creuse d'abord un ménisque, puis la base de la lame perce le fond du ménisque désormais immuable. D'après les conventions, l'angle de raccordement (mesuré dans le liquide) est *obtus.* Le travail de *mouillage*

est *positif,* c'est-à-dire que le travail de démouillage τ est *négatif* (*) (fig. 12 et 13). Tous les raisonnements faits ci-dessus se transposent aisément.

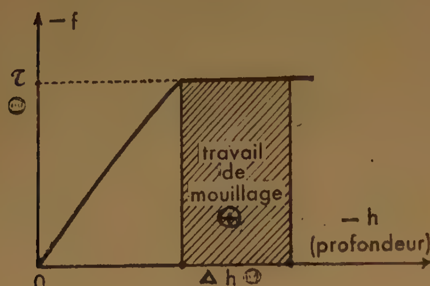


Fig. 13.

Raccordement droit.

Une valeur nulle de τ ne correspond à aucune discontinuité de phénomène : elle signifie seulement que l'angle de raccordement est droit.

Raccordement plat.

Signalons pour mémoire qu'on réalise artificiellement des surfaces qui donnent l'illusion d'une hydrophobie à peu près parfaite. Sur du papier enduit de noir de fumée, une goutte d'eau a l'apparence d'une perle de caléfaction. En réalité, il y a, sur la plus grande partie de la surface inférieure de la goutte, contact entre le liquide et l'air emprisonné entre les particules solides.

Solides mouillables.

L'expérience d'émersion ou d'immersion d'une plaque solide peut mettre en évidence une valeur du travail de démouillage inférieure à la tension superficielle. Si le solide est parfaitement mouillable (cas du verre propre et de l'eau pure), *l'expérience est en défaut.* La lame sort gaînée du liquide, *à angle de raccordement nul, mais il ne s'agit pas d'un raccordement liquide-solide. Le phénomène physique est différent.* L'expérience nous fournit la valeur de la tension superficielle, mais elle n'est susceptible de donner *aucun renseignement* sur l'énergie libre de démouillage (voir § E).

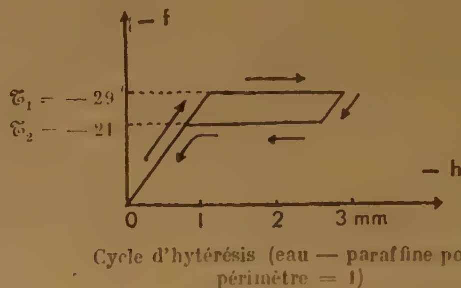
(*) Le fait que τ soit négatif et que l'eau tende à expulser le solide ne signifie pas qu'il n'y ait pas d'affinité entre solide et liquide (voir plus loin parag. D). Le terme « hydrophobe » ne doit pas être pris au pied de la lettre.

Réversibilité du mouillage ou du démouillage. Hystérésis de mouillage.

Les opérations décrites ont été supposées exécutées d'une façon isotherme et réversible.

S'il en était ainsi dans la réalité, le phénomène observé à l'immersion de la lame paraffinée par exemple serait superposable au phénomène observé à l'émersion.

En fait, on note le plus souvent une différence entre la courbe d'entrée et la courbe de sortie *(hystérésis de mouillage)* (schéma fig. 14).



Cycle d'hytérésis (eau — paraffine polie. périmètre = 1)

Fig. 14.

L'imperfection de la réversibilité du phénomène peut avoir, suivant les cas, des causes diverses (*). (On se propose d'en faire l'objet d'une étude particulière.)

L'hystérésis de mouillage peut être faible. Fowkes et Harkins (**) ont même pu obtenir des surfaces paraffinées pratiquement exemptes d'hystérésis.

D) Sens physique de l'énergie libre de démouillage, dans le cas d'un solide idéalement sec a l'immersion et a l'émersion.

Supposons que le solide n'adsorbe pratiquement aucune molécule à partir de la vapeur du liquide, c'est-à-dire qu'il y pénètre à l'état idéalement sec et qu'il en ressorte à l'état idéalement sec. (La raison

(*) Voici quelques références au sujet de l'hytérésis de mouillage :

Sulman. — *Bull. Inst. Mining Met.*, 29 (1919), p. 44.
Edser. — 4 th. *Coll. Rep.* (1922), p. 292.
Wenzel. — *Ind. Eng. Chem.*, 28 (1936), p. 988.
Bartell et Cardwell. — *J.A.C.S.*, 64 (1942), p. 494 et 1641.
L. Guastalla. — *C. R. Ac. Sc.*, 230 (1950), p. 824.
H. L. Rosano. — *Thèse*, Paris, 1951 (à paraître, *Mémor. Serv. Chim de l'Etat*, 36 (1951), nos 3 et 4).

(**) Fowkes et Harkins, *J.A.C.S.*, 62 (1940), p. 3377.

de cette supposition restrictive sera examinée au paragraphe E.) (Il semble que la paraffine, vis-à-vis de l'eau, dans les conditions habituelles, puisse pratiquement être considérée comme un solide idéalement sec).

Dans ces conditions, l'énergie libre de démouillage τ est liée simplement à l'*énergie libre d'adhésion* W et à la *tension superficielle* γ.

L'opération qui consiste à séparer, d'une façon isotherme et réversible, 1 cm² de surface solide en contact avec 1 cm² de surface liquide (en fournissant un travail W) est en fait un *démouillage avec augmentation de surface libre liquide.* Elle peut se décomposer en :

a) démouillage de 1 cm² de surface solide, sans augmentation de la surface libre liquide (travail à fournir τ) ;

b) création de 1 cm² de surface liquide (travail à fournir γ).

La figure 15, où l'on utilise une « cuve à bord mobile », illustre cette décomposition.

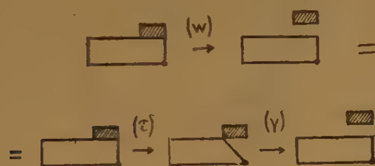


Fig. 15.

Ainsi $W = \tau + \gamma$

ou $\tau = W - \gamma$.

Remarque. — W est *toujours positif,* mais si W est inférieur à γ, τ est négatif (cas de la paraffine et de l'eau).

La « tension d'adhésion » et la relation d'équilibre de Young.

Soit une plaque solide S sur laquelle on a déposé une goutte liquide L (fig. 16).

A une époque où la notion d'énergie n'était pas encore bien précise, YOUNG (1805) (*) a écrit qu'un élément du bord de la goutte était en équilibre sous l'action de la tension solide - air γ_{SA}, de la tension solide-liquide γ_{SL}, et de la projection sur le plan de la surface solide de la tension liquide-air ou tension superficielle γ_{LA} du liquide.

Cette façon de présenter les choses dérive de conceptions qui sont correctes s'il s'agit d'un contact entre deux liquides non miscibles, mais, pour un contact liquide-solide, il nous paraît maintenant qu'elle n'a pas beaucoup de sens physique. S'il est vrai que le solide a une tension superficielle — difficile d'ailleurs à mettre en évidence —, ce n'est pas en tous cas la tension superficielle du solide qui « tire » sur le bord de la goutte. La surface liquide *tend* à être aussi petite que possible, et les variations d'énergie libre liées à son rétrécissement jouent un rôle dans le phénomène. Mais la surface libre du solide, dans les conditions de la présente expérience, ne manifeste pas sa tendance à devenir aussi petite que possible en déplaçant ses molécules de la surface vers l'intérieur, et la forme symétrique donnée aux notations classiques (γ_{SA}, γ_{SL}, γ_{LA}) conduit le lecteur à l'idée d'une analogie absolument erronée.

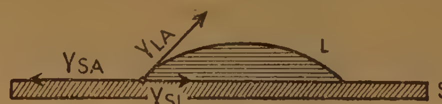


Fig. 16.

La substitution, aux trois « tensions », des énergies libres par unité de surface (celles où intervient le solide étant supposées connues à une même constante près) est « algébriquement » correcte. Elle garde le défaut d'expliciter des grandeurs (γ_{SA}, γ_{SL}) mal connues, et qui en fait ne jouent individuellement aucun rôle dans l'effet envisagé. La représentation de ces énergies par des vecteurs, trop elliptique, suggère une image faussée des faits : ainsi, dans le cas d'un angle de raccordement aigu (fig. 16) elle peut amener à penser que le bord de la goutte est « tiré » de l'extérieur, ce qui ne correspond pas à la réalité physique.

Ce qui a un sens physique réel, c'est la variation d'énergie libre du système lors du mouillage ou du démouillage de la surface solide unité (à aire liquide constante), c'est-à-dire la *différence* des énergies γ_{SA} et γ_{SL}.

BOUASSE (*) écrit très justement :

« ... On se représente mieux les phénomènes en admettant que le solide possède une tendance à se

(*) Cité par ADAM, *The Physics and Chemistry of Surfaces* (Oxford Univ. Press).

(*) BOUASSE, *Capillarité,* Delagrave, Paris (1924), p. 152.

couvrir de liquide représentée par la différence T_g-T (ce que nous appelons γ_{SA}-γ_{SL}), ou, ce qui revient au même, une tendance à se *découvrir* représentée par la différence T_l-T_g. »

Freundlich (*) donne à la différence γ_{SA}-γ_{SL} le nom de « tension d'adhésion » (**). Nous tenons à souligner que ce n'est pas une tension, que l'énergie d'adhésion n'y entre pas seule, et que sa définition première est discutable. Il nous paraît plus constructif d'envisager cette grandeur comme un travail de démouillage.

Nous voudrions, à l'aide d'une analogie mécanique (valable dans le cas d'un solide idéalement sec à l'immersion ou à l'émersion), illustrer le jeu des énergies et appuyer sur l'idée que la « tension » du solide ne joue aucun rôle dans l'équilibre du système.

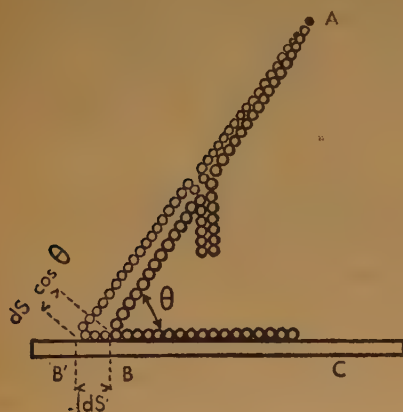


Fig. 17.

Reprenons nos chaînes aimantées (du type « chaînes de bicyclette » afin d'éviter des repliements latéraux), et une réglette de fer (fig. 17) ; et transposons à la physique linéaire les notations auxquelles nous sommes accoutumés. Sur une partie de sa longueur (CB), l'une des chaînettes adhère à la réglette (énergie d'adhésion W par unité de longueur), puis elle s'en écarte (BA) en formant avec la réglette un angle θ, rejoint la deuxième chaînette dont un brin la prolonge tandis qu'une certaine longueur des deux chaînettes accolées pend librement ; l'extrémité isolée de la deuxième chaînette est attachée à un point fixe A.

Une telle disposition du système peut être une position d'équilibre. En effet, en partant de la position décrite, recouvrons par les maillons une nouvelle longueur élémentaire BB' = dS de la réglette. Ce faisant, nous recueillons l'énergie d'adhésion W dS, mais nous devons en même temps dégager des maillons accolés par paires de façon à créer une longueur de chaînette libre égale en tout à dS + dS cos θ ; le travail à fournir sera γ dS (1 + cos θ), si γ est le travail (analogue à la « tension superficielle ») nécessaire pour créer l'unité de longueur de chaînette libre en déroulant des doubles chapelets. Au total, pour recouvrir une longueur dS de réglette, il nous faut fournir :

$$d\mathcal{T} = \gamma\,(1 + \cos\theta)\,dS - W\,dS.$$

La position initiale est une position d'équilibre si, au voisinage immédiat de cette position, $d\mathcal{T} = 0$, soit :

$$W = \gamma\,(1 + \cos\theta).$$

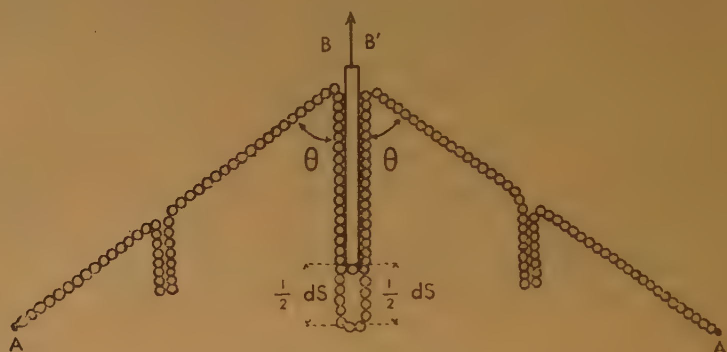


Fig. 18.

(On voit facilement qu'il s'agit d'un équilibre stable.)

Ainsi W et γ imposent la valeur de l'angle de raccordement d'équilibre θ (condition $0 < W < 2\gamma$).

Un autre modèle mécanique permet de mettre directement en évidence une grandeur équivalente au travail de démouillage. Gaînons partiellement la réglette de fer, disposée verticalement, par une chaînette faisant partie d'un système d'au moins trois chaînettes dont les ultimes extrémités sont attachées en deux points fixes AA' (fig. 18). Tirons verticalement sur la réglette, vers le haut, pour la faire « émerger » des chaînes qui la gaînent. L'angle θ, de part et d'autre de la réglette, imposé par γ et W, est constant pendant l'opération : les points de raccordement BB' sont fixes *dans l'espace*. Si on libère une longueur totale dS de face de réglette, une même longueur dS de chaînette se trouve dégagée et entre en doubles chapelets (les longueurs libres AB

(*) Freundlich, *Kapillarchemie*, 3e édition, Akad. Verlag., Leipzig (1923), p. 211.

(**) « *Haftspannung* ».

et A'B' restant constantes) : on recueille γ dS ; mais on travaille contre l'adhésion des maillons à la réglette et l'on fournit de ce fait W dS. On en déduit le travail de « dégaînage » τ :

$$\tau = W - \gamma,$$

ou, d'après la relation précédente :

$$\tau = \gamma + \gamma \cos \theta - \gamma = \gamma \cos \theta.$$

L'analogie avec les véritables phénomènes de mouillage est assez frappante pour nous dispenser de tout autre commentaire.

En conclusion, l'énergie libre de démouillage (à surface libre liquide constante) τ, incorrectement appelée « tension d'adhésion », est liée à l'angle de raccordement θ et à la tension superficielle γ par la relation $\tau = \gamma \cos \theta$ (à condition que θ soit différent de zéro). Dans le cas d'un solide qui reste idéalement sec en présence de la vapeur saturante du liquide, l'énergie libre de démouillage est liée à la tension superficielle du liquide et à l'énergie libre d'adhésion liquide-solide W par la relation $\tau = W - \gamma$.

L'introduction, dans l'étude du raccordement, de grandeurs telles que la tension interfaciale solide-liquide ou la tension superficielle du solide ne paraît plus présenter qu'un intérêt historique.

E) Cas général. Le solide adsorbe des molécules a partir de la vapeur du liquide.

Le solide, à une distance extrêmement petite de la surface liquide, tend à se mettre en équilibre avec la vapeur saturante de ce liquide. Il se tapisse d'une couche adsorbée plus ou moins dense des molécules du liquide, couche qui n'est pas obligatoirement monomoléculaire (nous n'envisageons pas pour le moment le cas où la couche adsorbée est une véritable gaîne de mouillage).

Tout ce que nous avons dit sur le travail de démouillage reste valable, à la condition d'imaginer, au lieu d'un solide idéalement sec, un solide à surface modifiée, solide entrant dans le liquide ou sortant du liquide couvert d'une certaine quantité de molécules adsorbées.

Sauf dans le cas d'un angle de raccordement nul, l'expérience tensiométrique (ou encore la mesure de l'angle de raccordement) nous fournit une valeur du *travail de démouillage pratique.* Il s'agit de la variation d'énergie libre liée au passage d'une surface complètement mouillée à une surface sèche en apparence, mais sur laquelle il subsiste des molécules adsorbées. Le terme « travail de démouillage » reste valable : démouillage ne veut pas dire dessication.

Cette valeur pratique du travail de démouillage garde toute son importance dans un grand nombre de cas, au laboratoire et dans l'industrie. Toutefois, il devient impossible de l'utiliser pour calculer l'énergie libre d'adhésion, puisqu'il subsiste, après « démouillage », des molécules du liquide adsorbées sur le solide apparemment sec. La formule $W = \tau + \gamma$ n'est plus valable (W ainsi calculé est trop petit).

Après les remarques formulées à ce sujet par Hardy (1), puis par Bangham et Razouk (2), Harkins et ses collaborateurs (3) ont proposé l'emploi d'une formule corrigée.

Formule de Harkins.

Rappelons qu'une goutte d'huile de paraffine très pure déposée sur l'eau très pure forme une lentille, mais n'étale pas de film autour de la lentille. Au contraire, déposons de l'acide oléique sur de l'eau : une quantité infime d'acide oléique donne une couche monomoléculaire plus ou moins dense ; un excès d'acide oléique donne une goutte lenticulaire en équilibre avec une couche monomoléculaire du même corps exerçant une pression dite de saturation (4) (environ 30 dynes/cm pour l'acide oléique sur l'eau légèrement acidulée). Une compression exercée à l'aide d'un « piston » superficiel sur le film en équilibre avec la goutte lenticulaire va faire « rentrer » l'acide oléique du film dans la goutte — sous 30 dynes/cm — en libérant, de l'autre côté du piston, une surface correspondante d'eau pure.

De même, imaginons une goutte liquide déposée sur un solide imparfaitement mouillable, en vase clos. Le liquide, la vapeur saturante du liquide et la couche de molécules du liquide adsorbées sur la portion apparemment sèche du solide se mettent en équilibre. A la différence de l'acide oléique sur l'eau, les molécules du liquide progressent sur le solide avec difficulté ; si le solide se recouvre d'une couche d'adsorption, c'est essentiellement par l'intermédiaire de la vapeur (5). Toutefois, mettant l'accent sur le fait que le film adsorbé est directement en équilibre avec la goutte liquide, on peut dire que le film de molécules adsorbées exerce, dans le plan de la surface solide, une pression à deux dimensions π_e qui est la pression d'étalement du liquide sur le solide, analogue de la pression de saturation dans le cas de l'acide oléique déposé sur l'eau.

---

(1) Hardy et Doubleday, *Proc. Roy. Soc.*, London, A, 100 (1922), p. 550.

(2) Bangham et Razouk, *Trans. Farad. Soc.*, 33 (1937), p. 1459.

(3) Harkins et Livingston, *J. Chem. Phys.*, 10 (1942), p. 342 ; Harkins et Jura, *Colloid Chemistry* (J. Alexander, édit.), 1946, p. 62.

(4) A. Marcelin (Thèse), *Ann. Phys.*, X^e série, tome IV (1925), p. 459.

(5) Hardy (*loc. cit.*). — Merigoux (*Thèse*), Ed. *Revue d'Optique*, Paris, 1938.

Pour « râcler » intégralement la surface solide, et « faire rentrer » dans la goutte liquide le film adsorbé, il faudrait comprimer ce film sous pression π_e.

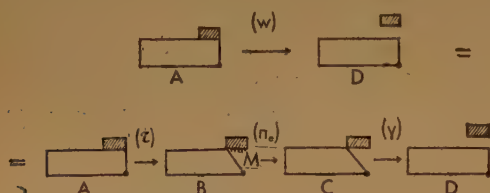
(On peut aussi considérer π_e comme l'énergie libre d'adsorption des molécules de la vapeur du liquide sur l'unité de surface du solide.)

Dans ces conditions, si l'on considère un solide imparfaitement mouillable par un liquide, le *travail de démouillage à dessication complète* de 1 cm² de surface liquide se décompose en deux termes :

a) travail de démouillage pratique τ, laissant subsister la couche adsorbée en équilibre avec la vapeur saturante ;

b) travail π_e correspondant au passage dans le liquide des molécules restées adsorbées sur le solide.

Le travail à fournir pour *séparer* intégralement 1 cm² de surface solide de 1 cm² de surface liquide,



A. Solide en contact avec le liquide.
B. Solide « démouillé » mais couvert de molécules adsorbées (M).
C. Les molécules adsorbées ont été « raclées » et sont passées dans le liquide de la cuve.
D. Solide séparé du liquide et exempt de molécules adsorbées.
Fig. 19.

en aboutissant à une surface solide exempte de molécules adsorbées — c'est-à-dire le travail compensateur de l'*énergie libre d'adhésion*, sera alors (fig. 19) :

$$W = \gamma + \tau + \pi_e,$$

ou :

$$W = \gamma (1 + \cos \theta) + \pi_e.$$

Harkins et ses collaborateurs ont calculé la valeur de π_e dans un certain nombre de cas, en appliquant l'équation de Gibbs aux isothermes d'adsorption. Ils insistent sur l'importance de l'erreur que l'on commet dans bien des cas en négligeant ce terme correctif [1].

Comme on le voit, les conclusions de Harkins et de ses collaborateurs sont *fondamentales* en ce qui concerne l'énergie d'adhésion d'un solide et d'un liquide. Dans le cas général, *il faut renoncer à déterminer l'énergie d'adhésion à partir de seules mesures d'angle de raccordement ou de travail de démouillage.*

De ce fait, Harkins et Loeser [1] se montrent d'une grande sévérité vis-à-vis de la « tension d'adhésion », qu'ils ne tiennent que pour une « composante de la tension superficielle » le long du solide. Ils recommandent d'abandonner l'usage de la tension d'adhésion, « l'une des plus prolifiques sources d'erreurs dans la science des surfaces » [2].

Avec tout le respect que nous imposent les remarquables travaux de Harkins et de ses collaborateurs, nous croyons devoir protester contre cette opinion.

a) Il ne semble pas que l'on puisse considérer le travail de démouillage comme une composante de la tension superficielle. En fait, il est une somme algébrique dont la tension superficielle est l'un des termes, négatif du reste : $\tau = W - \gamma - \pi_e$, les autres termes n'ayant pas de rapport physique avec la tension superficielle.

b) La notion de *travail pratique de démouillage* garde toute sa valeur lorsqu'il s'agit de l'étalement pratique d'un liquide sur un solide, des possibilités de pénétration d'un liquide dans un capillaire imparfaitement mouillable, et aussi dans l'étude de l'adsorption sur un solide d'un corps non volatil à partir de ses solutions [3], toutes questions où l'énergie d'adhésion n'entre pas en jeu ou s'élimine des calculs.

c) Enfin le terme correctif π_e, important dans le cas de surfaces solides qui présentent beaucoup d'affinité pour le liquide, est probablement à peu près négligeable dans le cas — très important dans la pratique — de l'eau et d'une surface paraffinique. Harkins lui-même [4] en donne une preuve indirecte (l'eau en solution dans un carbure comme le benzène ne s'adsorbe pratiquement pas à la surface de ce solvant). On peut contrôler ce fait de la façon suivante : la tension superficielle de l'huile de paraffine desséchée, mesurée dans l'air sec, n'est pas sensiblement modifiée si l'on dépose une gouttelette d'eau à la surface de l'huile, ou si l'on opère en présence d'air saturé d'humidité.

Ainsi, la sévérité de Harkins et Loeser nous paraît excessive. Toutefois la mise en garde qu'ils donnent est précieuse. On peut utiliser le travail de démouillage ou « tension d'adhésion », mais il faut le faire avec discernement.

(1) Les mêmes auteurs nous mettent en garde contre une autre erreur dans l'application de la formule classique — erreur encore plus impardonnable — qui consisterait, dans le cas d'un angle de raccordement *nul*, à écrire $W = 2\gamma$, ce qui conduirait à des valeurs de W toujours les mêmes pour un liquide donné et n'importe quel solide parfaitement mouillable par ce liquide.

(1) Harkins et Loeser, *J. Chem. Phys.*, 18 (1950), p. 556.

(2) P. 559 : « This (adhesion tension) does not represent an energy of adhesion, since it is merely the component of the surface tension of the liquid along the surface of the solid ». P. 560 : « The use of Adhesion Tension should be abandoned, since it is one of the most prolific sources of error in Surface Science ».

(3) Cf. Harkins et Fowkes, *loc. cit.* ; J. et L. Guastalla, Luzzati, Rosano, Saraga, *loc. cit.*

(4) Harkins et Ginsburg, *Coll. Sympos. Monog.*, 17 (1928) 40.

TABLEAU RÉCAPITULATIF

$W - \pi_e$	$\tau = W - \pi_e - \gamma$	θ
$0 < W - \pi_e < \gamma$	$-\gamma < \tau < 0$	Obtus
$W - \pi_e = \gamma$	$\tau = 0$	Droit
$\gamma < W - \pi_e < 2\gamma$	$0 < \tau < \gamma$	Aigu
$W - \pi_e = 2\gamma$	$\tau = \gamma$	Nul (limite du raccordement liquide-solide)
Gaîne de mouillage $\pi_e - W - 2\gamma$ (d'après HARKINS)	τ n'a plus de sens physique	Angle nul, toutefois il ne s'agit plus d'un raccordement liquide-solide, mais d'un raccordement du liquide à la gaîne de mouillage.

UNE NOUVELLE MÉTHODE DE CALCUL DES FONCTIONS D'ONDE MOLÉCULAIRES L'INTERACTION DE CONFIGURATION

Première Partie. — LES RÈGLES PRATIQUES DU CALCUL DES ÉLÉMENTS DE MATRICES

par O. CHALVET, R. DAUDEL, M. ROUX, C. SANDORFY et C. VROELANT

Centre de Chimie Théorique de France
Secrétariat : 5, avenue de l'Observatoire, Paris
Laboratoires : 155, rue de Sèvres, Paris

Manuscrit reçu le 18-1-52

SOMMAIRE

Des travaux récents (*) ont montré l'importance des interactions configurationnelles. Nous avons cru utile de présenter ici des règles simples permettant d'effectuer le calcul des fonctions d'onde moléculaires, en tenant compte de ces interactions.

I. — INTRODUCTION

La méthode des interactions de configuration (**) permet la synthèse en une approximation supérieure, des méthodes de la mésomérie (ou des états de spin) et des orbitales moléculaires.

Elle consiste à antisymétriser les fonctions orbitales moléculaires L.C.A.O. usuelles et à faire disparaître une partie du caractère arbitraire de la forme de ces fonctions.

L'opération est faite d'une manière telle qu'elle revient également à tenir compte à la fois de toutes les formules homopolaires et de toutes les formules hétéropolaires correspondant ainsi à une forme très élaborée des méthodes de la mésomérie et des états de spin.

Nous développerons la technique des interactions de configuration en partant de celle des orbitales moléculaires, mais nous pourrions tout aussi bien utiliser la mésomérie ou les états de spin.

Sous sa forme la plus générale, la méthode des orbitales moléculaires consiste à représenter chaque électron par une fonction d'onde individuelle ou orbitale moléculaire : la fonction globale définissant le système électronique étant alors le produit des orbitales occupées.

L'approximation L.C.A.O. (*) de cette méthode consiste à décrire chaque orbitale i par une fonction φ_i (u) combinaison linéaire des orbitales ψ_j des atomes j au voisinage desquels évolue l'électron u. On pose :

$$\varphi_i(u) = \sum_j c_{ij}\, \psi_j(u)$$

l'indice i caractérisant l'énergie ε_i du niveau sur lequel l'électron se trouve ainsi placé. Les c_{ij} sont déterminés par les équations séculaires classiques :

$$\sum_j c_{ij} \int \psi_l H \psi_j \, d\tau = \varepsilon_i \sum_j c_{ij} \int \psi_l \psi_j \, d\tau$$

et dans un état p, la molécule est représentée par le produit des fonctions φ_{ip} caractérisant les électrons de la molécule dans cet état.

L'énergie de l'état p est alors considéré comme la somme des ε_{ip}.

Le plus souvent, on utilise pour le calcul des c_{ij} une méthode empirique dans laquelle les éléments $\int \psi_l H \psi_j \, d\tau$ sont déterminés par identification à certaines données expérimentales : on admet alors, en général, qu'un même opérateur H convient pour l'étude de tous les électrons considérés dans la molécule. (Méthodes standard de HUCKEL, WHELAND-PAULING et WHELAND.)

On se rend aisément compte que la méthode des orbitales moléculaires tient assez mal compte des interactions entre électrons puisqu'elle conserve dans son expression finale une fonction d'onde particulière pour chaque électron. De plus, la fonction moléculaire n'est pas antisymétrique et, par conséquent, n'obéit pas au principe de PAULI.

(*) COULSON et FISCHER. *Phil. Mag.*, **11** (1949), p. 386. — CRAIG, *Proc. Roy. Soc.* A **200** (1950), p. 272, 401, 474 et 498. — JACOBS, *Proc. Phys. Soc.*, **42** (1949), p. 710. — SANDORFY, *C. R.*, **230**, p. 403, 1951. — DAUDEL et LAFORGUE, *C. R.*, **233**, p. 693, 1951.

(**) Signalons que l'on trouve des développements sur cette question dans : M. GOEPPERT MAYER et coll., *J. Chem. Phys.*, **6**, p. 645, 1938 et *Rev. Mod. Phys.*, **14**, p. 248, 1942.

(*) A ce sujet, voir : MULLIKEN, *J. de Chimie Physique*, **46**, p. 497 (1949).

Les méthodes standards ajoutent à cette insuffisance le fait qu'elles reviennent à introduire d'une façon trop importante les structures ioniques. Cet inconvénient particulier peut être évité, en partie, par l'emploi d'un procédé de champ self consistant. Mais il est une autre voie qui pallie à la fois l'insuffisance inhérente à l'introduction d'orbitales et celle particulière aux méthodes standards : c'est l'introduction des interactions de configuration.

En méthode L.C.A.O., un état p est donc caractérisé par la série des niveaux φ_i occupés dans cet état. En raison de la dégénérescence de spin sur chaque niveau φ_i, il y a place pour un électron de spin $+ 1/2$ correspondant à la fonction $\varphi_{i\alpha}$ et un électron de spin $- 1/2$ correspondant à la fonction $\varphi_{i\beta}$.

Suivant Mulliken (*), nous conviendrons d'utiliser le mot de spin orbitale lorsque nous désignerons une orbitale *compte tenu du spin.*

Il apparaît que sur chaque spin orbitale, il y a une place et que *dans le cadre de l'approximation L.C.A.O.*, l'état p d'une molécule est défini quand on connaît l'ensemble des *spinorbitales* $\varphi_{i\beta}^{\alpha}$ *occupées.*

Utilisant un trait pour représenter chaque niveau et un point sur ce trait pour signifier la présence d'un électron sur ce niveau, l'état p d'une molécule pourra être représenté figurativement comme sur le dessin ci-dessous si l'on sépare en deux colonnes les spins α des spins β.



Fig. 1.

Le dessin de la figure 1 correspond ainsi à une molécule dans un état p représentable par la fonction d'onde :

$$\varphi_{2\alpha}\ (u)\ \varphi_{3\alpha}\ (v)\ \varphi_{1\beta}\ (x)\ \varphi_{3\beta}\ (y)$$

Considérant maintenant que le calcul L.C.A.O. n'est qu'une première approximation, nous donnons le nom de configuration p à la fonction antisymétrisée $|\Phi_p|$ (*) construite sur ce produit, soit ici :

$$|\Phi| = \frac{1}{\sqrt{4\,!}} \begin{vmatrix} \varphi_{2\alpha}(u) & \varphi_{2\alpha}(v) & \varphi_{2\alpha}(x) & \varphi_{2\alpha}(y) \\ \varphi_{3\alpha}(u) & \varphi_{3\alpha}(v) & \varphi_{3\alpha}(x) & \varphi_{3\alpha}(y) \\ \varphi_{1\beta}(u) & \varphi_{1\beta}(v) & \varphi_{1\beta}(x) & \varphi_{1\beta}(y) \\ \varphi_{3\beta}(u) & \varphi_{3\beta}(v) & \varphi_{3\beta}(x) & \varphi_{3\beta}(y) \end{vmatrix}$$

et nous considérerons que dans une meilleure approximation, la molécule dans un état P est représentable par une fonction Ψ_P de la forme :

$$\Psi_P = \sum_p s_{pP}\,|\Phi_p|,$$

combinaison linéaire de toutes les configurations que l'on peut former en disposant les électrons à l'étude sur les *spinorbitales* L.C.A.O. de toutes les façons possibles.

A titre d'exemple, on pourra représenter les deux électrons de la molécule d'éthylène par l'ensemble des configurations suivantes (**) :



L'évaluation de Ψ_P et des principales grandeurs caractérisant l'état P de la molécule se ramène au calcul des s_{pP} soit à la résolution d'un système séculaire de la forme :

$$\sum_p \left[s_{pP}\,E_P\,\delta_{pq} - s_{pP} \int |\Phi|_q\ H\ |\Phi|_p\ d\tau \right]$$

(où δ est le symbole de Kronecker).

Le problème se trouve ainsi ramené au calcul des éléments de matrice :

$$H_{pq} = \int |\Phi|_q\ H\ |\Phi|_p\ d\tau$$

On se rend aisément compte qu'il n'est pas indispensable d'avoir évalué avec soin les c_{ij}. Les méthodes standards suffisent donc largement. Cependant, on peut espérer qu'en calculant bien les c_{ij}, on diminuera le nombre des configurations importantes, c'est-à-dire de celles possédant un grand s_{pP}.

(*) Loc. cit.

(*) | | indique ici l'opération déterminant.

(**) Il est alors très important de noter que certains auteurs groupent sous le nom de configuration, l'ensemble des déterminants correspondant à la même organisation des électrons sur les niveaux φ_i et à tous les spins compatibles avec une certaine valeur de la projection du spin total. Cette façon de faire empêche d'aboutir à des règles générales simples. C'est pourquoi nous ne l'adoptons pas ici.

II. — ÉTABLISSEMENT DES RÈGLES

Pour noter une configuration, on fait figurer dans une première parenthèse et dans l'ordre naturel les indices des spin orbitales α occupées et dans une autre ceux des spin orbitales β remplies.

La figure 2 évoque ainsi une configuration comportant :

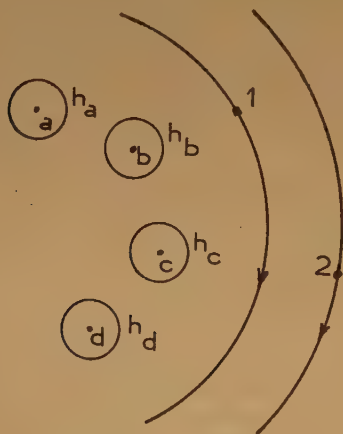
	α	β
ε_5	—•—	——
ε_4	——	—×—
ε_3	—•—	—×—
ε_2	——	——
ε_1	—•—	—×—

Fig. 2.

1 électron sur $\varphi_{1\alpha}$
1 — $\varphi_{1\beta}$
0 — $\varphi_{2\alpha}$
0 — $\varphi_{2\beta}$
1 — $\varphi_{3\alpha}$
1 — $\varphi_{3\beta}$
0 — $\varphi_{4\alpha}$
1 — $\varphi_{4\beta}$
1 — $\varphi_{5\alpha}$
0 — $\varphi_{5\beta}$

Elle sera notée (1, 3, 5) (1, 3, 4).

L'opérateur hamiltonien H se décompose en la somme des Laplaciens représentant les énergies cinétiques $T_1, T_2 .. T_n$ des n électrons étudiés des opérateurs $h_a(1), h_a(2), \dots h_b(1), h_b(2) \dots$ représentant l'interaction de ces électrons avec les « cœurs » a,



b, c, d... groupant chaque noyau d'atome a, b, c,... avec un certain nombre d'électrons que, pour simplifier, on extrait du problème (les électrons internes, par exemple, dans une étude de liaison chimique) et les termes d'interaction entre les n électrons du type $\dfrac{e^2}{r_{uv}}$.

$$H = T_1 + T_2 + \dots + h_a(1) + h_a(2) \dots + h_b(1) + h_b(2) + \dots + \sum_{\substack{uv \\ u<v}} \frac{e^2}{r_{uv}}$$

Un élément de matrice tel que :

$$H_{pq} = \int \Phi_q \, H \, \Phi_p \, d\tau$$

fera donc intervenir des intégrales monoélectroniques telles que :

$$\varepsilon_i = (ii,) = \int \varphi_i(u) \left[T_u + \sum_l h_l(u)\right] \varphi_i(u) \, d\tau_u$$

représentant l'énergie d'un électron sur l'orbitale i quand on néglige les interactions entre les n électrons et :

$$\varepsilon_{ij} = (ij,) = \int \varphi_i(u) \left[T_u + \sum_l h_l(u)\right] \varphi_j(u) \, d\tau_u$$

Il contiendra également des termes biélectroniques tels que :

$$(ii, ii) = \gamma_{ii} = \int \varphi_i(u) \, \varphi_i(v) \frac{e^2}{r_{uv}} \varphi_i(u) \, \varphi_i(v) \, d\tau_u \, d\tau_v$$

$$(ii, jj) = \gamma_{ij} = \int \varphi_i(u) \, \varphi_j(v) \frac{e^2}{r_{uv}} \varphi_i(u) \, \varphi_j(v) \, d\tau_u \, d\tau_v$$

$$(ij, ij) = \delta_{ij} = \int \varphi_i(u) \, \varphi_i(v) \frac{e^2}{r_{uv}} \varphi_j(u) \, \varphi_j(v) \, d\tau_u \, d\tau_v = (ij, ji)$$

$$(ij, kl) = \zeta_{ij}^{kl} = \int \varphi_i(u) \, \varphi_k(v) \frac{e^2}{r_{uv}} \varphi_j(u) \, \varphi_l(v) \, d\tau_u \, d\tau_v$$

Nous utilisons ici deux notations différentes : celle en γ, δ, ζ que l'on trouve chez CRAIG (*) par exemple et la notation en (ij, kl) moins arbitraire qui consiste à écrire dans la parenthèse les indices des φ sous le signe $\int$ en plaçant d'un même côté de la virgule les indices des φ portant sur la même variable. Nous conviendrons de plus de représenter par $\varphi_{\bar{i}}$ l'une des spinorbitales $\varphi_{i\alpha}$ ou $\varphi_{i\beta}$.

A) *Les règles du calcul des éléments diagonaux H_{pp}.*

D'une façon générale, on peut écrire :

$$H_{pq} = \frac{1}{n!} \int \sum_P (-1)^P P \dots \varphi_{i\alpha}(u) \, \varphi_{j\alpha}(v) \dots \varphi_{k\beta}(x) \, \varphi_{l\beta}(y) \dots$$
$$H \sum_P (-1)^P P \dots \varphi_{i'\alpha}(u') \, \varphi_{j'\alpha}(v') \dots \varphi_{k'\beta}(x') .. \, d\tau_u \, d\tau_v ..$$

Mais, d'après une remarque formulée par SLATER (**), on peut enlever à la fois le facteur $\dfrac{1}{n!}$ et l'opérateur $\sum_P (-1)^P P$ représentant l'antisymétrisation du produit des φ devant l'opérateur H.

(*) *Proc. Roy. Soc.* A vol. 202 (1950) p. 498.
(**) *Phys. Rev.* **38** (1931) p. 1109.

Il vient :

$$H_{pq} = \int \ldots \varphi_{i\alpha}(u)\, \varphi_{j\alpha}(v) \ldots \varphi_{k\beta}(x)\, \varphi_{l\beta}(y) \ldots$$

$$H \sum_P (-1)^P P \ldots \varphi_{i'\alpha}(u')\, \varphi_{j'\alpha}(v') \ldots \varphi_{k'\beta}(x') \ldots d\tau_u\, d\tau_v$$

Dans le cas d'un élément diagonal, on peut supprimer les accents derrière l'opérateur car l'ensemble des φ est le même devant et derrière H.

Les opérateurs monoélectroniques de H, tel :

$$T_u + \sum_l h_l\,(u)$$

vont engendrer chacun un terme du type (ii,) avec $\varphi_{\bar{i}}$ (u) et le terme non permuté de la somme $\sum_P (-1)^P$. Les autres termes de cette somme ne donneront pas d'intégrale (ii,) car, d'après la définition de celle-ci, la variable de la fonction $\varphi_{\bar{i}}$ doit être la même devant et derrière l'opérateur et toute permutation ne portant pas sur la variable de $\varphi_{\bar{i}}$ donnant une contribution nulle en raison de l'orthogonalité des φ et du caractère monoélectronique de *h*.

Ainsi chaque spinorbitale occupée $\varphi_{\bar{i}}$ introduit une intégrale (ii).

La configuration (1, 2, 4) (3, 4) contiendra donc dans son élément diagonal la quantité :

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + 2\,\varepsilon_4 \text{ ou } (11,) + (22,) + (33,) + 2\,(44,)$$

On ne trouve aucune terme (ij,) dans un élément diagonal, le système des φ étant, en effet, le même devant et derrière H ; si une des variables, soit *u*, est une fois dans $\varphi_{\bar{i}}$ et une fois dans $\varphi_{\bar{j}}$, il faut qu'une autre variable *v* soit une fois dans $\varphi_{\bar{j}}$ et une fois dans une autre fonction φ soit $\varphi_{\bar{p}}$. L'opérateur étant monoélectronique ne peut agir que sur *u* seulement, l'orthogonalité des fonctions $\varphi_{\bar{j}}$ et $\varphi_{\bar{p}}$ annulera donc le terme. Par contre, on peut rencontrer des termes tels que (ii, ii) ; (ii, jj) et (ij, ij). L'intégrale (ii, ii) ne peut se rencontrer qu'une seule fois ; une variable *u* devant être dans $\varphi_{i\alpha}$ devant et derrière l'opérateur H et une autre variable *v*, dans $\varphi_{i\beta}$. L'opérateur étant biélectronique agira seulement sur *u* et *v*, aucune permutation ne peut être autorisée. Seul le terme non permuté de $\Sigma\,(-1)^P P$ donnera un :

(ii, ii)

à condition que les spin orbitales :

$\varphi_{i\alpha}$ et $\varphi_{i\beta}$ soit occupées.

Il en est de même pour les termes (ii, jj). *Chaque couple de spinorbitales occupées introduit donc soit un terme (ii, ii), soit un terme (ii, jj) selon qu'elles correspondent ou non au même niveau d'énergie.*

La configuration (1, 2, 4) (3, 4) introduit ainsi les termes :

$$+\,\gamma_{12} + \gamma_{13} + 2\,\gamma_{14} + \gamma_{23} + 2\,\gamma_{24} + 2\,\gamma_{34} + \gamma_{44}$$

Le terme (ij, ij) fait intervenir une permutation entre les variables de $\varphi_{\bar{i}}$ et $\varphi_{\bar{j}}$, l'orthogonalité des fonctions de spin exigeant que les spinorbitales $\varphi_{\bar{i}}$ et $\varphi_{\bar{j}}$ présentent le même spin.

L'existence de cette permutation introduit le signe —.

Chaque couple de spinorbitales présentant le même spin introduit un terme :

$$-\,(ij,\ ij).$$

La configuration (1, 2, 4) (3, 4) introduit ainsi les intégrales :

$$-\,\delta_{12} - \delta_{14} - \delta_{24} - \delta_{34}$$

Aucun autre terme ne peut intervenir dans H_{pp}, car l'opérateur H étant biélectronique ne peut donner de termes non nuls qu'avec des fonctions présentant à sa droite une seule permutation dans les variables par rapport à celle de sa gauche. Puisque les fonctions sont des deux côtés identiques, seuls deux indices *i* et *j* seront intéressés dans les termes non nuls.

La configuration p = (1, 2, 4) (3, 4) introduit donc l'élément diagonal :

$$H_{pp} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + 2\,\varepsilon_4$$
$$+\,\gamma_{44} + \gamma_{12} + \gamma_{13} + 2\,\gamma_{14} + \gamma_{23} + 2\,\gamma_{24} + 2\,\gamma_{34}$$
$$-\,\delta_{12} - \delta_{14} - \delta_{24} - \delta_{34}$$

B) *Les règles du calcul des éléments non diagonaux H_{pq}.*

Envisageons maintenant l'étude des éléments non diagonaux.

Nous supposerons de suite que les deux configurations *p* et *q* correspondent à la même projection totale de spin autrement on aurait : $H_{pq} = 0$, en raison de l'orthogonalité des fonctions de spin.

Pour des raisons analogues à celles développées précédemment, chaque élément (ik, jl) ne peut être introduit qu'une seule fois par $\varphi_{i\alpha}$, une fois par $\varphi_{i\beta}$..., etc., puisque les fonctions autres que $\varphi_{\bar{i}}$ et $\varphi_{\bar{j}}$ devant l'opérateur et autres que $\varphi_{\bar{k}}$ et $\varphi_{\bar{l}}$ derrière l'opérateur doivent porter les variables dans l'ordre normal et dans les mêmes spinorbitales.

Il en résulte que deux configurations n'ayant pas la même organisation électronique sur plus de deux spinorbitales donnent un H_{pq} nul.

Si elles diffèrent par deux spinorbitales, soit $\bar{i}$ et $\bar{j}$ pour la configuration *p*, et $\bar{k}$ et $\bar{l}$ pour la configuration *q*, il en résultera l'unique intégrale :

$$(i\,k\ ,\ j\,l)$$

nanti du signe + ou — si les fonctions $\varphi_{\bar{i}}$ et $\varphi_{\bar{j}}$ ont des spin différents et en plus le terme :

$$\pm\,(i\,l\ ,\ j\,k)$$

si les spin sont identiques.

Le signe est arbitraire et ne peut être déterminé que lorsqu'une convention a fixé le signe de la fonction $|\Phi|$ associée à chaque configuration. Nous conviendrons de donner dans $|\Phi|$ le signe positif à la permutation qui classe dans chaque parenthèse de la notation les variables dans l'ordre naturel des φ_i occupés, la première parenthèse (celle des α) contenant les premières variables. Nous conviendrons également que lorsque : $i \neq j$, i se rencontre avant j dans la notation de p et que de même lorsque : $k \neq l$, k se trouve avant l dans la notation de q.

Avec ces notations, il apparaît clairement que le signe devant l'intégrale (i k, j l) est celui de $(-1)^n$ si n a même parité que la permutation qui transforme la notation de q en une notation où les spinorbitales sont classées dans le même ordre que dans celle de p dans la mesure où elles sont les mêmes, k devant toujours se rencontrer avant l si $k \neq l$.

Le signe devant l'intégrale ;

$$(i\, l\, ,\, j\, k)$$

est alors $(-1)^{n+1}$, mais cette intégrale n'est non nulle que si $\varphi_{\bar{i}}$ et $\varphi_{\bar{j}}$ ont même spin (*).

On peut donc noter :

$$H_{pq} = (-1)^n\, [(i\ k,\ j\ l) + \tau\ (i\ l\ ;\ j\ k)]$$

où τ vaut -1, quand $\varphi_{\bar{i}}$ et $\varphi_{\bar{j}}$ ont même spin et 0 dans l'autre cas.

Analysons quelques cas particuliers :

Si $i = l$ et $j = k$ (ce qui n'est possible que si $\varphi_{\bar{i}}$ et $\varphi_{\bar{j}}$ ont des spins opposés), on a : (fig. 3).

$$H_{pq} = (-1)^n\ (i\ j,\ i\ j)$$

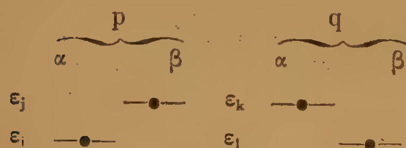


Fig. 3

Si $i = j$ et $k = l$ (ce qui exige que l'une des configurations contienne $\varphi_{i\alpha}$ et $\varphi_{i\beta}$ et l'autre $\varphi_{k\alpha}$ et $\varphi_{k\beta}$), on a : (fig. 4).

$$H_{pq} = (-1)^n\ (i\ k\ ,\ i\ k)$$

(*) Cette condition suffit car puisque les deux configurations ont même projection totale de spin et ne diffèrent que par deux spinorbitales, la condition entraîne que $\varphi_{\bar{k}}$ et $\varphi_{\bar{l}}$ ont également même spin, le spin commun à $\varphi_{\bar{i}}$ et $\varphi_{\bar{j}}$.

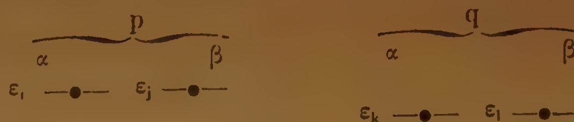


Fig. 4.

Si $i = j$ et $k \neq l$, on a de même : $H_{pq} = (-1)^n$ (i k , i l). Nous démontrerions, de la même façon, que si les deux configurations diffèrent par une seule orbitale, soit φ_i pour p et φ_k pour q, on a avec les mêmes conventions :

$$H_{pq} = (-1)^n\, [(i\ k\ ,) + \sum_{\bar{r} \neq \bar{i},\, \bar{k}} (\bar{i}\ \bar{k}\ ,\ \bar{r}\ r) - \sum_{\bar{s} \neq \bar{i},\, \bar{k}} (\bar{i}\ \bar{s}\ ,\ \bar{k}\ \bar{s})]$$

où r est l'indice d'une spinorbitale occupée quelconque et s l'indice d'une spinorbitale occupée de même spin que $\varphi_{\bar{i}}$.

Dans la somme Σ, on rencontrera donc deux fois l'intégrale (i k, r r) si les configurations contiennent à la fois $\varphi_{r\alpha}$ et $\varphi_{r\beta}$. A titre d'exemple, traitons le cas de :

$$p = (1, 2, 5)\quad (3, 4)$$
$$q = (1, 3, 5)\quad (3, 4)$$

Aucune permutation n'est nécessaire pour amener la notation de q en coïncidence avec celle de p relativement à la place des spinorbitales identiques.

On a donc : $(-1)^n = 1$, et :

$$H_{pq} = \varepsilon_{23} + \zeta_{23}^{11} + \zeta_{23}^{55} + \zeta_{23}^{33} + \zeta_{23}^{44} - \zeta_{21}^{31} - \zeta_{25}^{35}$$

III. — QUELQUES ÉLÉMENTS DE SIMPLIFICATION

A) *Remarques générales.*

Nous avons rappelé que seules interéagissent entre elles les configurations correspondant à la même projection du spin.

Le nombre de celles faisant intervenir k_α spin $+ 1/2$ et k_β spin $- 1/2$ sur n orbitales est donné par :

$$C_n^{k_\alpha} \cdot C_n^{k_\beta}$$

Heureusement, un certain nombre de simplifications interviennent.

D'une part, certaines configurations doivent *a priori* correspondre au même poids : par exemple, dans le cas des projections de spin nul, une configuration donnée et celle dont la notation s'obtient en permutant les deux parenthèses.

D'autre part, les propriétés de symétrie des molécules divisent les configurations en groupes indépendants.

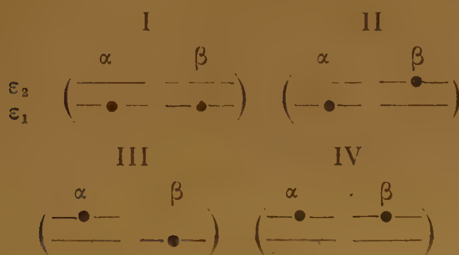
Ces deux groupes de faits permettent de simplifier le déterminant séculaire.

Enfin, la séparation des états singlets, doublets, triplets, etc., permet encore quelques simplifications.

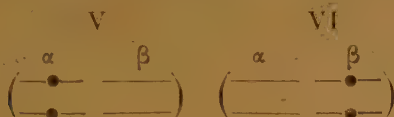
Plutôt que d'entrer dans le détail général de ces simplifications, nous montrerons sur un exemple simple comment on peut les introduire tout en appliquant les règles précédemment édictées.

B) *Exemple de l'éthylène.*

Notons I, II, III, IV les configurations déjà écrites pour les deux électrons π de l'éthylène, soit :



pour la projection de spin nul, et V et VI soit :



pour les projections de spin + 1 et — 1.

I, II, III, IV correspondent à la fois à l'état singlet et à l'état triplet ; V et VI correspondent seulement à l'état triplet.

Dans ce cas particulièrement simple, on voit que les configurations I et IV sont symétriques par rapport à l'axe binaire perpendiculaire au plan de l'éthylène (*).

Les configurations II et III sont au contraire antisymétriques par rapport à cet axe. Il y aura lieu d'envisager séparément l'étude de ces deux groupes de configurations.

L'application des règles du chapitre II donnent aisément :

$$H_{I\,I} = 2\,\varepsilon_1 + \gamma_{11}$$
$$H_{IV\,IV} = 2\,\varepsilon_2 + \gamma_{22}$$
$$H_{I\,IV} = H_{IV\,I} = \delta_{12}$$

(*) Ce fait est lié à ce que les orbitales φ_1 et φ_2 s'écrivent ici : $\varphi_1 = (\psi_a + \psi_b)/\sqrt{2+2S}$ et $\varphi_2 = (\psi_a - \psi_b)/\sqrt{2-2S}$ La première orbitale est donc symétrique par rapport à cet axe. La seconde est antisymétrique par rapport à ce même axe.

Le déterminant séculaire donnera donc deux valeurs pour l'énergie de l'éthylène soit E_1 et E_2.

Les configurations II et III donnent :

$$H_{II\,II} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_{12} = H_{III\,III}$$
$$H_{II\,III} = H_{III\,II} = \delta_{12}$$

mais II et III doivent avoir le même poids et engendrent donc les deux états suivants :

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}[II + III]$$
$$\Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}[II - III]$$

d'où l'on tire deux nouveaux niveaux énergétiques de l'éthylène soit :

$$E_3 = 1/2\,[H_{II\,II} + H_{III\,III} + 2\,H_{II\,III}] = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \gamma_{12} + \delta_{12}$$
$$E_4 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \gamma_{12} - \delta_{12}$$

Enfin, les configurations V et VI correspondent à la même valeur de l'énergie :

$$E_5 = H_{VV} = H_{VI\,VI} = E_6 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \gamma_{12} - \delta_{12}$$

On voit que $E_5 = E_4 = E_6$, ce qui montre que Ψ_4 correspond à l'état triplet (ce que l'on aurait pu montrer directement).

Le tableau suivant résume les résultats :

1°) *Etats singlets :*

$$\text{Longeur du spin} = \sqrt{0(0+1)}\,\frac{h}{2\pi} = 0$$

$$\text{Projection du spin} = \pm\,0\,\frac{h}{2\pi} = 0$$

Energies	Fonctions
E_1	$\Psi_1 = a\,I + b\,IV$
E_2	$\Psi_2 = c\,I + d\,IV$
$E_3 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \gamma_{12} + \delta_{12}$	$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}[II + III]$

2°) *Etat triplet :*

$$\text{Longueur du spin} = \sqrt{1(1+1)}\,\frac{h}{2\pi} = \frac{h}{\sqrt{2}\,\pi}$$

$$\text{Energie} = E_4 = E_5 = E_6 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \gamma_{12} - \delta_{12}$$

Fonctions

$\Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}[II - III]$ pour la projection nulle du spin

$\Psi_5 = V$ pour la projection $+\frac{h}{2\pi}$

$\Psi_6 = VI$ pour la projection $-\frac{h}{2\pi}$

IV. — SUR LES INTÉGRALES MOLÉCULAIRES

L'expression numérique des énergies et des coefficients des fonctions Ψ nécessitent le calcul des intégrales moléculaires ε_j, γ_{ij}, δ_{ii}, ζ_{ij}.

On voit sans peine que si l'on tient compte de l'expression :

$$\varphi_i (u) = \sum_j c_{ij} \psi_j (u)$$

le calcul de ces intégrales moléculaires se ramène au calcul d'intégrales atomiques des types :

$$(a, b, c, d,) = \int \psi_a (1) \psi_b (1) \frac{e_2}{r_{12}} \psi_c (2) \psi_d (2) d\tau_1 d\tau_2$$

$$(a\ T\ b) = \int \psi_a (1)\ T\ \psi_b (1)\ d\tau_1$$

$$(a\ h\ b) = \int \psi_a (1) \sum_l h_l\ \psi_b (1)\ d\tau_1 \ (*)$$

Des tables donnent certaines de ces intégrales calculées pour certains choix des ψ (*). Mais il y aurait intérêt à étendre cette documentation.

Un prochain article sera réservé à l'étude des grandeurs monoélectroniques : (nouvelle définition de la charge et de l'indice de liaison — influence des interactions de configuration sur le calcul des moments polaires et des intensités des raies spectrales — comparaison des résultats avec l'expérience).

(*) On a souvent intérêt à remplacer les h_a (1) par H_a (1) opérateur représentant l'interaction de l'atome *total a*, mais il faut soustraire de celui-ci l'opérateur $\sum_j \int \frac{e^2}{r_{ij}} \psi_a^2 (j)\ d\tau_j$ correspondant aux électrons j qui figurent dans les n électrons du problème et ont été fournis par l'atome a.

On a en effet très sensiblement :

$$h_a (1) \# = H_a (1) - \sum_j \int \frac{e^2}{ij} \psi_a^2 (j)\ d\tau_j$$

le terme en Σ représentant la répulsion excédentaire que l'on introduit en remplaçant le cœur par l'atome. L'intérêt de cette transformation tient dans le fait que H_a (1) présente alors souvent un champ à symétrie sphérique.

(*) Parr et Crawford. *J. Chem. Phys.*, p. 526, 1948 ; *ibidem.* p. 1049, 1948. Kopineck, *Z. f. Naturforschung*, 5 a, p. 420, 1950,

UNE NOUVELLE ÉLECTRODE POLAROGRAPHIQUE

par P. LÉVÊQUE
Commissariat à l'Energie Atomique. — Service de Chimie Physique

Manuscrit reçu le 24-1-52

RÉSUMÉ

Cette nouvelle électrode polarographique est formée d'un fil de platine, pur ou palladié, amalgamé en surface, le long duquel s'écoule du mercure. Sa surface, plus grande et moins variable que celle de l'électrode à goutte de mercure, lui confère des propriétés analytiques intéressantes.

Les mesures polarographiques peuvent être faites en employant des électrodes de type différent.

La plus ancienne et la plus courante est l'électrode à goutte de mercure. Pour augmenter sa sensibilité, RICHES (1) préconise l'emploi d'un capillaire conique qui délivre de plus grosses gouttes, ceci nécessitant d'ailleurs un amortissement plus important de l'appareil de mesure. Pour pallier cet inconvénient, DE VRIES (2) a proposé l'emploi de multicapillaires et HEYROVSKY (3) l'électrode à jet de mercure. Beaucoup moins répandue, l'électrode de platine, fixe ou tournante, est surtout employée pour des dosages ampérométriques pour lesquels la constance du courant de diffusion au cours du temps est d'importance moindre. Plus récemment, SKOBETZ et son école (4) (5) (6) se sont servis d'électrodes d'argent, d'or ou de platine amalgamé, qui sont dépolarisées par des moyens divers.

Description (*).

Dans un capillaire A soudé à un tube de verre B, passe à frottement doux un fil de platine C soudé au tube B. Une partie de ce fil de platine reste en dehors du capillaire, et constitue l'électrode proprement dite. A titre d'exemple, nous avons utilisé de telles électrodes ayant les dimensions suivantes :

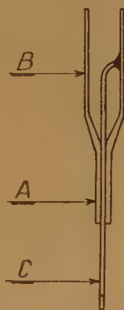


Fig. 1.

— Capillaire A : ∅ = 0,54 mm.
Longueur ~ 15 mm.

— Fil C : ∅ = 0,50 mm.
Longueur émergeante variable de 8 à 25 mm.

(*) Cette électrode a fait l'objet d'une demande de brevet français n° 609.778, déposée par le Commissariat à l'Energie Atomique, le 10 mai 1951.

L'électrode montée, le platine est amalgamé de la manière suivante :

1) dégraissage du fil à l'acétone ;

2) flambage avec une flamme d'alcool ;

3) immersion du mercure et chauffage jusqu'à ébullition (7). L'électrode n'est retirée qu'après refroidissement complet afin d'éviter l'oxydation de la couche de mercure ;

4) traitement à l'amalgame de sodium à 1 %, par analogie avec une remarque de HOHN (8) sur l'amalgamation du fer. L'amalgame est ensuite décomposé en plongeant l'électrode dans l'eau distillée.

L'électrode ainsi préparée se monte ensuite comme une électrode à goutte de mercure. Le mercure s'écoule le long du fil de platine puis tombe goutte à goutte à son extrémité.

Des essais sont en cours pour utiliser des électrodes de platine palladié (à teneurs diverses en palladium) qui s'amalgament beaucoup plus facilement. Cependant, la partie de l'électrode qui est à l'intérieur du capillaire reste en platine pur, le platine palladié présentant, par amalgamation, des variations de volume qui influent sur le débit.

Calcul du débit. — Vérifications expérimentales.

Soit un cylindre capillaire de longueur L, de rayon R et comportant un noyau central de rayon r. Ce cylindre est parcouru par un liquide de viscosité η. Soit P la pression en un point A au sein de ce liquide.

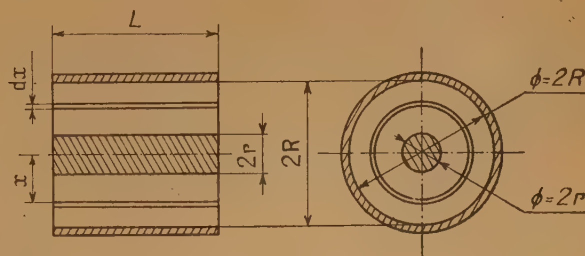


Fig. 2.

Considérons une petite couronne cylindrique de rayon moyen x, d'épaisseur dx et de longueur L.

La force résultant de la pression P est égale à

$$d\,F_p = P.\,2\,\pi\,x\,dx$$

Dans l'écoulement laminaire, la force due à la viscosité est la différence des forces qui s'exercent sur les cylindres extérieur et intérieur.

$$d\,F_V = 2\,\pi\eta\,L\,(x+dx)\left(\frac{dV}{dx}\right)_{x+dx} - 2\,\pi\eta\,L\,x\,\frac{dV}{dx}$$

$$= 2\,\pi\eta\,L\,dx\left(\frac{dV}{dx} + x\,\frac{d^2V}{dx^2}\right)$$

V étant la vitesse du liquide à la distance x de l'axe.

En régime stationnaire :

$$d\,F_V + d\,F_P = 0$$

Soit :

$$2\,\pi\left[Px + \eta\,L\left(\frac{dV}{dx} + x\,\frac{d^2V}{dx^2}\right)\right]dx = 0 \qquad (1)$$

Une double intégration donne :

$$V_x = -\frac{P}{4\,\eta L}\,x^2 + A\,\mathrm{Log}\,x + B \qquad (2)$$

Les constantes A et B sont déterminées par les conditions aux limites V = 0 quand x = r et x = R (*).

En posant $\frac{r}{R} = m$, ces constantes s'écrivent :

$$A = \frac{P\,R^2}{4\,\eta\,L}\left(\frac{m^2 - 1}{\mathrm{Log}\,m}\right)$$

$$B = \frac{P}{4\,\eta\,L}\,R^2 - A\,\mathrm{Log}\,R$$

Le débit d'un tel capillaire est égal à :

$$2\,\pi\int_r^R V_x\,x\,dx, \qquad (3)$$

ou en posant x = Rz, dx = R dz

$$2\,\pi\,R^2\int_m^1 V_x\,z\,dz$$

$$\text{Débit} = \frac{\pi\,R^4\,P}{8\,\eta\,L}\,(1 - m^4)\left(1 + \frac{1-m^2}{1+m^2}\cdot\frac{1}{\mathrm{Log}\,m}\right) \qquad (4)$$

On retrouve la loi de Poiseuille, lorsque r = 0.

La figure 3 résume les résultats obtenus avec une électrode plongeant dans l'eau distillée. Les gouttes sont recueillies suivant la méthode indiquée par Kolthoff et Lingane (9).

Proportionnalité du courant de diffusion i_d à la concentration C.

Les essais ont été faits sur des solutions de Cd^{2+}, dans un électrolyte de base NH_4Cl *n*, NH_4OH *n*, Na_2SO_3 0,1 *n*.

La concentration de Cd^{2+} a varié de 0,1 mg/l à 100 mg/l. La figure 4 montre la proportionnalité

(*) Le mercure ne mouillant pas le verre, et probablement mal le platine qui, à cet endroit, n'a pas été touché par le traitement d'amalgamation, ces conditions aux limites ne sont pas sûrement réalisées dans nos expériences.

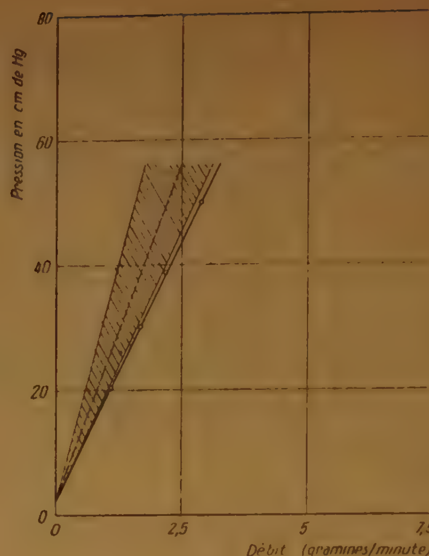


Fig. 8.

Relation entre le débit et la pression. Capillaire : longueur 1,74 cm ; diamètre intérieur : 0,054 cm ; diamètre du fil : 0,050 cm ; longueur de l'électrode : 2,54 cm. Débit mesuré : 0,06 g/minute/cm Hg de pression. Débit calculé : 0,045 g/minute/cm Hg de pression. Aire hachurée = débits calculés d'après la formule (4) compte tenu des erreurs faites sur les mesures géométriques du capillaire et du fil. L'écart entre les débits mesurés et calculés peut provenir de ce que les conditions expérimentales diffèrent des conditions admises pour le calcul ; en particulier, le mercure ne mouille pas les parois et le fil n'est pas parfaitement centré dans le capillaire.

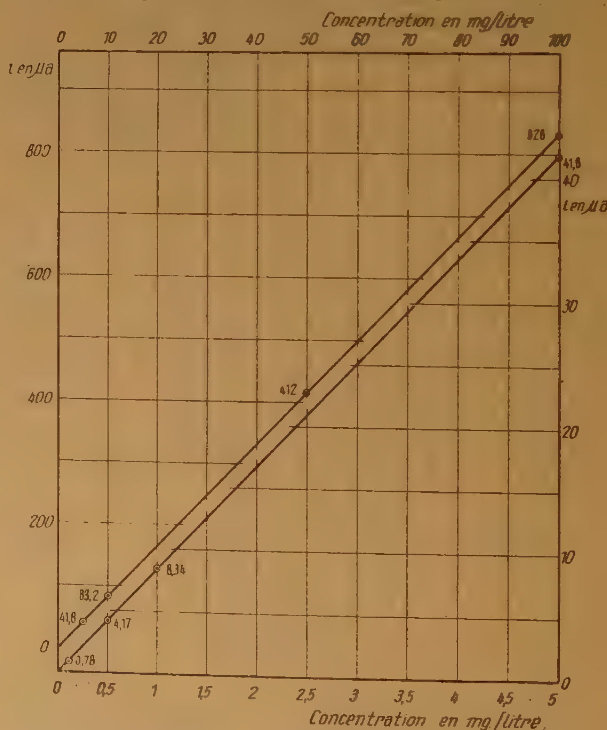


Fig. 4 - Relation entre le courant de diffusion et la concentration.

du courant de diffusion à la concentration de l'ion étudié. Remarquons que ces courants sont beaucoup plus intenses à concentration égale (30 à 40 fois pour une électrode de longueur 25 mm et un temps de gouttage de 2,4 secondes) que ceux obtenus avec l'électrode à goutte de mercure.

Les chutes de tension dans la cellule peuvent devenir importantes et nous avons été obligés de ce fait d'employer une large anode de mercure dès que le courant d'électrolyse dépasse 10 μ A.

La comparaison des courbes *a* et *b* de la figure 5 montre que la forme générale de la vague est similaire pour une électrode à gaine et une électrode à goutte ; en particulier, l'absence du maximum caractéristique qui apparaît avec des électrodes fixes [cf. par exemple (4)], montre que l'état stationnaire est atteint rapidement.

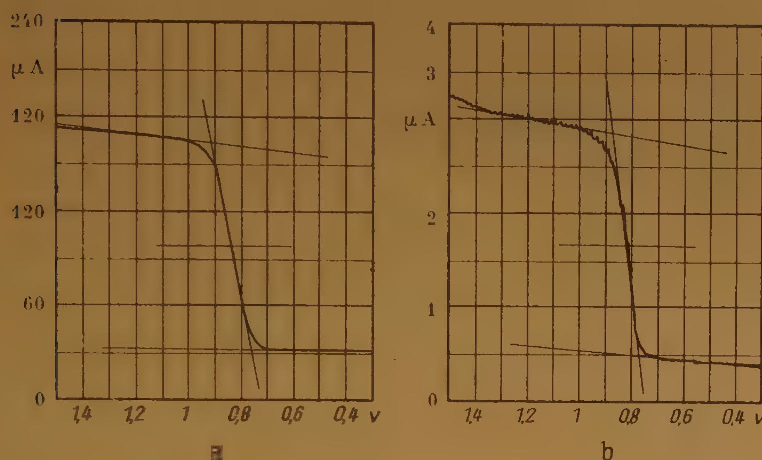


Fig. 5. — Polarogrammes d'une solution de Cd^{2+}. Electrolyte support : NH_4OH n + NH_4Cl n + Na_2SO_3 0,1 n. Amortissement : 4.000 μ F. Temps de gouttage : 2,5 s. Vitesse de polarisation : 0,44 V/min.

Variation du courant de diffusion i_d avec la longueur de l'électrode.

Afin d'éliminer l'effet de la goutte de mercure, l'extrémité inférieure de l'électrode est plongée dans du phtalate d'éthyle (10) comme le montre la figure 6. En enfonçant progressivement le fil, nous obtenons des longueurs variables *utiles* de l'électrode, le phtalate d'éthyle jouant le rôle d'isolant. Le courant de diffusion est proportionnel à la longueur de l'électrode, comme le montre la figure 7.

Conclusion.

L'électrode à gaine présente, par rapport à l'électrode à goutte de mercure, une surface plus grande et moins variable, donc une sensibilité accrue (*) et des fluctuations de courant moindres. Elle permet donc de diminuer les capacités d'amortissement. Sa consommation de mercure est beaucoup plus

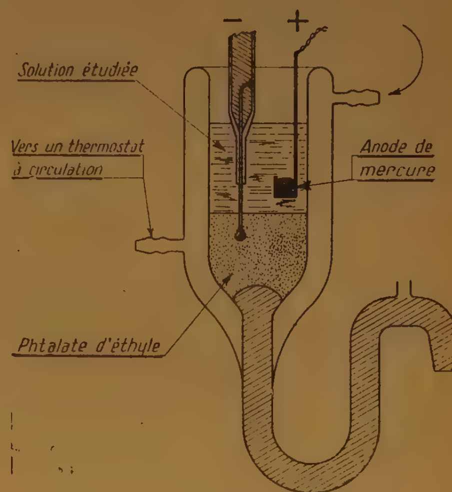


Fig. 6.

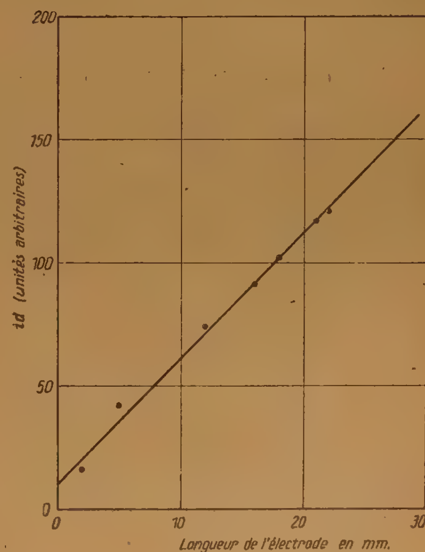


Fig. 7. — Relation entre le courant de diffusion et la longueur de l'électrode.

(*) Nous entendons par sensibilité le quotient du courant de diffusion par la concentration de l'ion qui lui a donné naissanc

faible que celle d'une électrode à jet. Enfin, par rapport aux électrodes solides agitées mécaniquement, elle présente l'avantage d'un renouvellement de la surface et, de plus, par rapport à l'électrode solide fixe, celui de l'établissement rapide de l'état stationnaire.

Nous poursuivons l'étude de cette nouvelle électrode.

Nous tenons à remercier MM. Guéron et Héring pour leurs conseils et remarques et Mme Decour pour sa collaboration technique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Riches J. P. R. — *Nature*, G.-B., 1946, **157**, 520.
(2) De Vries T., Barhart W. S. — *Anal. Chem.*, U. S. A., 1947, **19**, 11, 934.
(3) Heyrovsky, Forest J. — *Z. Phys. Chem.*, Dtschl., 1943, **77**, 193.
(4) Skobetz E. M., Berenblium L. C., Atamanenko N. M. — *Zavodsk. Lab.* S.S.S.R., 1948, **14**, 2, 131-137.
(5) Skobetz E. M., Pantchenko I. D., Riabokon B. D. — *Zavodsk. Lab.* S.S.S.R., 1948, **14**, 11, 1307-1312.
(6) Skobetz E. M., Turov P. P. — *Zavodsk. Lab.* S.S.S.R., 1949, **31**, 4, 414-417.
(7) Purdue, Harlett. — *J. Phys. Chem.*, U. S. A., 1911, **15**, 147-150.
(8) Hohn. — *Research*, G.-B., 1950, **3**, 1, 16-23.
(9) Kolthoff I. M., Lingane J. J. — *Polarography*, Interscience Publ. Inc. New-York, p. 63.
(10) Anonyme. — *Radiometer Polarographics*, décembre 1950, 6.

REMARQUES SUR LA THÉORIE CINÉTIQUE

proposée par M. Darmois et Mlle Sutra pour expliquer la valeur observée du rapport des mobilités des ions H^+ et D^+ électrolytiques

par TALAT-ERBEN
(Institut de Chimie, Faculté de Mécanique appliquée, Université Technique d'Istanbul, Turquie)

Manuscrit reçu le 2-2-52

M. E. DARMOIS et Mlle SUTRA ont proposé récemment [1] une explication cinétique du rapport des mobilités des ions H^+ et D^+ électrolytiques, en supposant que ces ions se trouvent, dans la solution, à l'état de proton et de deuton *libres*. Les auteurs formulent une théorie calquée sur celle qu'avait donnée DRUDE [2] à propos de la conductibilité électronique des métaux.

DRUDE admet que, pour les électrons qui se heurtent avec les atomes du métal, la persistance des vitesses est absolument négligeable, étant donnée l'extrême petitesse de leur masse vis-à-vis de celle d'un atome du métal. En effet, dans le cas du cuivre, par exemple, le rapport de ces masses est environ 1/116.000. Mais, dans le cas des ions H^+ et D^+ dans l'eau, il est évident qu'on ne peut admettre *a priori* que la persistance des vitesses est nulle, puisque le rapport des masses est 1/18 pour H^+ dans H_2O et 1/10 pour D^+ dans D_2O, soit à peu près 10.000 fois plus grand que dans le cas des électrons dans les métaux. On est donc amené à se poser la question de savoir si les résultats numériques du calcul cinétique approximatif qu'utilisent M. DARMOIS et Mlle SUTRA subsistent dans le cas où l'on tient compte de la persistance des vitesses qui est certainement différente de zéro.

Le Professeur ILHAMI CIVAOGLU et moi, nous avons étudié cette question. Dans la présente note, nous nous contenterons de citer les résultats principaux de notre étude. Un mémoire détaillé paraîtra prochainement [3].

1° Nous avons constaté que la théorie de M. DARMOIS et Mlle SUTRA est contenue dans celle de LINDEMANN [4] comme un cas particulier qui s'en obtient en négligeant devant l'unité le rapport de la masse de l'ion et de celle de la molécule du solvant.

2° LINDEMANN utilise une persistance des vitesses différente de zéro, mais son expression est inexacte et correspond à une approximation inadmissible, car le rapport $\frac{m}{M}$ (*m*, masse de l'ion ; *M*, masse de la molécule du solvant) y est tantôt négligé tantôt conservé.

3° En posant $\mu^2 = \frac{M}{m}$, l'expression exacte de la persistance des vitesses s'écrit dans le cas le plus général [5] :

$$\gamma = \frac{1-\mu^2}{1+\mu^2} + \frac{\mu^2}{1+\mu^2}\left[1 - \frac{1}{2\mu^2} + \frac{\log(\mu + \sqrt{1+\mu^2})}{2\mu^3\sqrt{1-\mu^2}}\right];$$

à partir de cette expression, on obtient pour la mobilité d'un ion plus léger que la molécule du solvant l'égalité :

$$U = \frac{\mu^3(3+2\mu^2)\sqrt{1+\mu^2} + \mu^2 \log(\mu + \sqrt{1+\mu^2})}{\mu(1+2\mu^2)\sqrt{1+\mu^2} - \log(\mu + \sqrt{1+\mu^2})} \cdot \frac{1}{1+3\mu^2} \cdot \frac{\sqrt{3}\,\lambda E z e}{2\sqrt{mkT}}$$

(λ, libre parcours ; *E*, champ électrique ; *z*, valence de l'ion ; *e*, charge ionique élémentaire ; *k*, constante de BOLTZMANN ; *T*, température absolue.) On remarquera que cette expression de *U* est indéterminée pour $\mu^2 = \frac{M}{m} = \infty$, mais par passage à la limite, on retrouve exactement la formule de M. DARMOIS et Mlle SUTRA.

4° L'expression exacte ci-dessus de *U* donne pour le rapport σ des mobilités des ions H^+ et D^+ dans

H_2O et D_2O respectivement, la valeur numérique 1,367 qui est environ 4 % inférieure à la valeur $\sqrt{2}$ que donne la formule de M. Darmois et Mlle Sutra, la différence des deux valeurs numériques étant dans le sens prévu.

5° Bien entendu, les résultats ci-dessus sont ceux obtenus dans la supposition de chocs parfaitement *élastiques*. Or, nous avons constaté que l'inélasticité des chocs a pour effet d'augmenter légèrement le rapport σ des mobilités. C'est pourquoi la théorie de M. Darmois et Mlle Sutra, dont la validité n'est évidente *a priori* parce qu'elle ne tient pas compte de la persistance des vitesses, donne pour le rapport des mobilités des ions extra-légers une valeur numérique qui ne diffère que très peu de celle correspondant à la réalité. Autrement dit, les deux hypothèses simplificatrices qui sont à la base de la théorie de M. Darmois et Mlle Sutra, — à savoir, persistance des vitesses nulle et chocs parfaitement élastiques — introduisent dans le calcul du rapport des mobilités deux erreurs systématiques qui se compensent mutuellement.

6° Contrairement à la formule approximative qui ne prévoit aucune contribution de la part de la molécule du solvant, la nôtre s'applique non seulement aux ions extra-légers, mais à tout ion dans n'importe quel solvant, pourvu que le libre parcours λ soit différent de zéro. Pour $\lambda = 0$, c'est-à-dire, dans le cas de gros ions, les considérations cinétiques doivent être remplacées par des raisonnements basées sur la notion de frottement hydrodynamique.

REMARQUES
de M. E. Darmois et Mlle G. Sutra sur la note de M. Talat-Erben

Les calculs de l'auteur, comme d'ailleurs ceux de Lindemann, supposent que la théorie cinétique des gaz s'applique aux liquides, ce qui est douteux, surtout dans le cas de l'eau. La molécule de celle-ci n'est pas du tout libre à la façon des molécules gazeuses ; c'est pourquoi on a supposé pendant très longtemps une polymérisation de l'eau. Lindemann emploie d'ailleurs la formule $(H_2O)_2$. D'après J. Duclaux, il faudrait peut-être $(H_2O)_9$, d'où $M = 162$ et $M/m = 162$; la persistance des vitesses est donc douteuse.

De plus, la molécule d'eau n'est pas chargée ; le proton l'est, ce qui apporte une sérieuse perturbation dans les calculs puisque la molécule d'eau est polaire. Born a essayé autrefois de rendre compte de l'hydratation des ions par l'effet de polarisation des molécules d'eau par les ions. Il nous a semblé plus simple d'admettre que le proton se solvate à la façon des autres ions, les molécules d'eau venant au contact les unes des autres autour du proton. Dans la cage ainsi formée, le proton peut avoir l'agitation d'une molécule gazeuse. Il ne faut pas oublier que nous voulions surtout montrer que l'ion $(H_3O)^+$ n'existe pas dans les solutions aqueuses. Si on emploie l'expression de Lorentz pour les vitesses, on trouve pour λ une valeur nettement plus grande que celle déduite du calcul de Drude, en meilleur accord avec les dimensions de la cage formée par les molécules d'eau au contact.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. Darmois. — *J. Phys. Radium*, 1950, **11**, 577 ; *Bull. Soc. Chim. France*, 1951, **18**, 609. G. Sutra, *Rev. Gén. Sc.*, 1949, **56**, 54. E. Darmois et G. Sutra, *C. R. Acad. Sc.*, 1946, **222**, 1286.

(2) Drude. — *Ann. d. Physik*, 1900, **1**, 566.

(3) *Bulletin of the Technical University of Istanbul.*

(4) Lindemann. — *Z. phys. Chem.*, 1934, **110**, 394. Voir aussi C. W. Davies. — *The Conductivity of Solutions*, p. 211.

(5) Se reporter à J. H. Jeans. — *An Introduction to the Kinetic Theory of Gases*, p. 154.

ÉTUDE DE LA THERMOLYSE DE L'AZOTURE D'ARGENT

par R. AUDUBERT

Manuscrit reçu le 7-2-52

SOMMAIRE

La cinétique de la thermolyse de l'azoture d'argent est suivie d'une part par la variation de pression, d'autre part, grâce à un compteur photoélectrique à ICu. Cette dernière méthode permet de préciser le rôle important que joue l'azote actif dans cette décomposition.

Généralités.

A des températures inférieures à celles provoquant leur détonation, les azotures métalliques présentent une dissociation lente avec dégagement d'azote. La plupart de ces substances s'accompagnent, au cours de leur décomposition thermique, d'une forte émission de rayonnement ultra-violet due à des molécules d'azote activées capables, par désactivation, d'émettre les photons observés.

Cette émission est assez intense pour se prêter à des mesures quantitatives. Dans des travaux antérieurs (1), nous avons montré que le spectre de l'émission est le même pour tous les azotures et indépendant du cathion associé. On constate également que les énergies d'activation du processus photogénique décelé sont caractéristiques du groupement N_3. On observe que certains azotures comme N_3Na, N_3Pb,... présentent suivant le domaine de température considéré deux énergies d'activation photogénique (22.000 cal. et 46.000 cal.), cependant que d'autres comme l'azoture d'argent ne possèdent qu'une seule énergie d'activation 46.000 cal.

L'étude cinétique de N_3Na et de $(N_3)_2Pb$, par mesure de la variation de la pression en fonction du temps, met en évidence deux processus différents : quand la température s'élève, on observe, comme le montre la courbe 1 donnée à titre indicatif, d'abord une réaction lente, mais celle-ci est suivie d'une décomposition très rapide qui se termine par l'explosion.

Récemment, (2) j'ai montré avec Mme J. ROBERT que chacune de ces deux cinétiques différentes correspond effectivement à une des deux énergies d'activation déterminées photogéniquement. Comme l'étude de l'émission ultra-violette accompagnant la décomposition thermique de N_3Ag établit que cette substance ne présente, quel que soit le domaine de température considéré, qu'une seule énergie d'activation, il était logique d'admettre, par analogie aux résultats obtenus avec N_3Na et $(N_3)_2Pb$ que l'azoture d'argent devait présenter uniquement un processus de décomposition lente ; c'est pourquoi il m'a paru intéressant d'étudier la cinétique de décomposition de N_3Ag et de comparer les données ainsi obtenues aux résultats de la photogenèse.

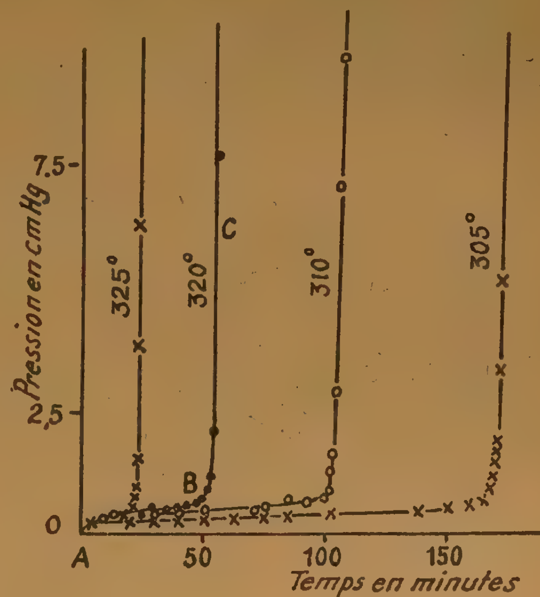


Fig. 1. — Thermolyse N^3Na à différentes températures.

Dispositif expérimental.

La figure 2 reproduit schématiquement l'ensemble des dispositifs expérimentaux. Les quantités de N_3Ag introduites dans le tube laboratoire étaient comprises entre 5 et 60.10^{-3} g. de substance ; la

(1) R. AUDUBERT, *J. Chim. Phys.*, 1737, **34**, 405.
C. R. 1937, 205, 133 : *C. R.* 1938, 206, 748.
R. AUDUBERT et C. RAIZ, *C. R.* 1939, 208, 1810.
(2) R. AUDUBERT et J. ROBERT, *C. R.* 1946, 222, 1228.

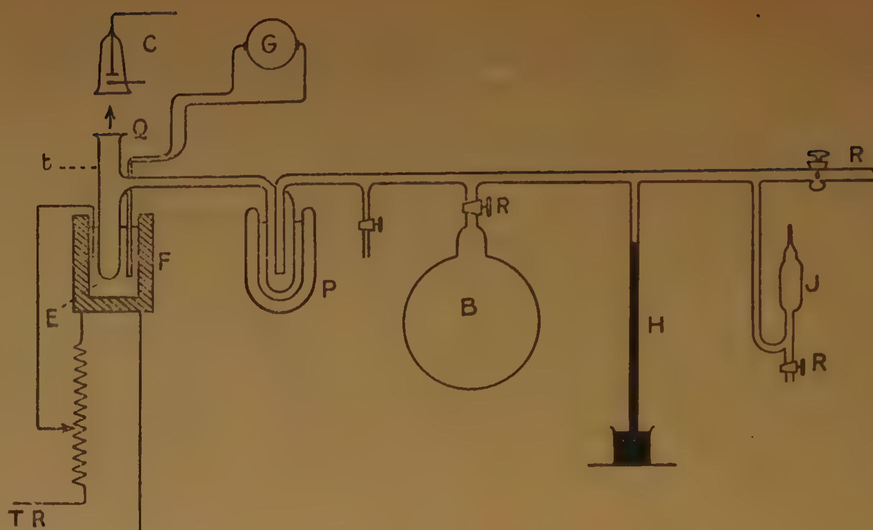


Fig. 2. — Disposition des appareils.

C : compteur photoélectr. à ICu
t : tube laboratoire.
Q : fenêtre de quartz.
E : bain d'étain fondu.
P : piège à air liquide.
B : ballon de 5 litres.
H : manomètre.
J : jauge.
TR : thermomètre régulateur.
Q : couple thermoélectrique.
R : robinets.

température du bain d'étain fondu était maintenue constante à quatre degrés près, grâce à un thermo régulateur agissant sur la résistance du four électrique F. Les expériences étaient effectuées, suivant les cas, soit en ouvrant, soit en fermant le robinet R établissant la communication avec le ballon B. Les pressions étaient mesurées à la jauge de Mac Leod et dans certains cas au moyen du manomètre M.

Les mesures de l'intensité de l'émission ultra-violette étaient effectuées en disposant la cellule C du compteur photoélectrique au-dessus de la plaque de quartz Q. Les déterminations étaient effectuées suivant la méthode habituelle en effectuant les numérations de l'accroissement des décharges du compteur généralement sur des durées de 5 minutes et, dans certains cas, pour des expériences rapides, sur 1 et 2 minutes.

Étude de l'émission ultra-violette

Energie d'activation photogénique.

Lorsqu'on effectue la thermolyse de cristaux de N_3Ag à l'air libre ou dans un récipient de grandes dimensions, telle que la pression ne varie que d'une manière négligeable, on constate, au moyen d'un photo-compteur à ICu, que l'émission ultra-violette accompagnant la décomposition à température constante est invariable et croît avec ce facteur. La variation de l'intensité, $\mathcal{J}$, de l'émission en fonction de la température obéit à la relation d'Arrhénius, si bien qu'il est possible de déterminer une énergie d'activation dont nous verrons plus loin la signification physique. La figure 3 représente un exemple de cette influence. En abscisses sont portées les inverses de T, en ordonnées les logarithmes de $\mathcal{J}$; on obtient dans ce système de coordonnées une droite dont la pente donne, comme énergie d'activation, W = 41.480 cal. Un certain nombre d'expériences faites dans des gaz différents : azote, hydrogène, oxygène, argon, montrent que l'énergie d'activation ne dépend pas, aux erreurs d'expériences près, de la nature du gaz.

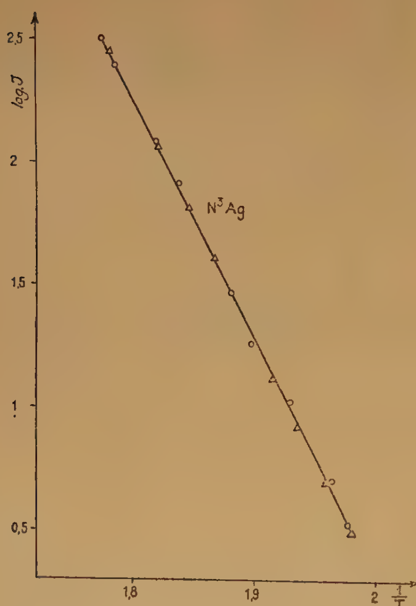


Fig. 3. — Energie d'activation de la réaction photogénique.

Influence de la pression.

Si l'on effectue, à température constante, la thermolyse de l'azoture dans un volume de faibles dimensions (robinets R fermés, fig. 2) et que l'on suive les variations de l'émission, $\mathfrak{J}$, ultra-violette en fonction du temps, on contate que, $\mathfrak{J}$, diminue avec le temps bien que la masse décomposée soit négligeable. Cette diminution est, en partie, due à l'augmentation de la pression par suite de la libération de N_2. Si l'on rétablit, en effet, la pression initiale, on constate que l'émission croît brusquement, mais sans atteindre cependant son intensité primitive et elle diminue ensuite, pour s'accroître à nouveau lors d'un nouvel abaissement de la pression, cet accroissement resta toujours inférieur au précédent.

De tels résultats suggèrent que la diminution de l'émission par augmentation de la pression est due à la désactivation des molécules d'azote actif par les molécules d'azote normal dont le nombre croît au cours de la thermolyse.

La figure 4 représente une série d'expériences mettant en évidence l'existence de ce processus de désactivation.

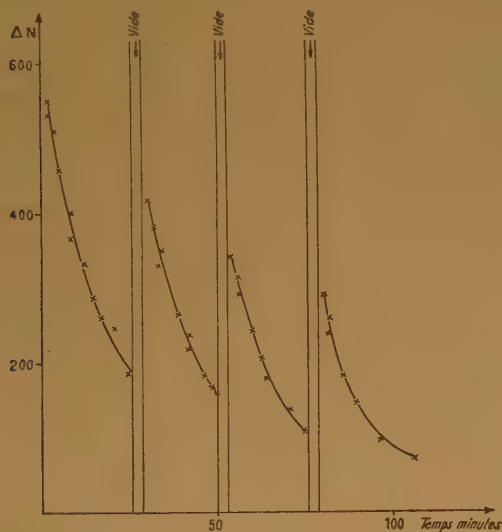


Fig. 4. — Courbes d'émission en fonction du temps.

Mais le fait que l'intensité de l'émission ne reprend pas, quand la pression initiale est rétablie, sa valeur précédente, montre que la désactivation de N_2^* n'est pas seulement due aux molécules d'azote normal.

Avec J. Mattler, j'ai montré (1) que l'émission accompagnant la dissociation thermique de l'azoture de sodium était tout à fait négligeable en vase clos, alors qu'elle est considérable si l'on entraîne par une circulation de N_2 le sodium formé au cours de la réaction, ce qui montre que les germes métalliques de sodium exercent une action inhibitrice sur l'émission par désactivation de N_2^*. Il y a donc tout lieu d'admettre que les germes d'argent formés au cours de la dissociation sont également capables de produire une effet analogue ; mais leur action est beaucoup plus faible que celle des germes de sodium. La faible tension de vapeur de l'argent aux températures où ces thermolyses ont été faites n'a pas permis de vérifier, comme dans le cas de N_3Na, que l'émission est accrue par entraînement des germes inhibiteurs.

(1) R. Audubert et J. Mattler, *C. R.* 206, 1639,

A côté de ces phénomènes de désactivation, il est intéressant de signaler l'influence remarquable des vapeurs de Hg ; si l'on supprime les pièges à air liquide, on introduit dans l'appareil de la vapeur de Hg à des pressions totales comprises entre 10^{-3} et 10^{-5} cm, on constate alors une augmentation considérable de l'émission. Cet effet semble pouvoir être attribué à un mécanisme de transfert d'énergie. On peut supposer, en effet, que l'énergie d'activation de N_2^*, qui peut atteindre ainsi que V. Henri l'a montré (1), 250 kcal., se dissipe en deux étages, d'abord en activant au hasard des rencontres un atome de Hg, puis en émettant un photon. Cependant que l'atome de Hg excité peut à son tour se désactiver avec émission de lumière (2).

Afin de suivre l'émission, au cours de la réaction à température constante, on a représenté sur la figure 4 l'allure de quelques résultats en portant en abscisses les temps en minutes et en ordonnées la somme totale des impulsions au compteur photoélectrique, c'est-à-dire, en définitive, la somme totale des photons émis depuis le début du phénomène.

L'existence de la petite période d'induction que l'on observe d'abord est due au retard correspondant aux observations photogéniques portant sur une période de 2 à 3 minutes.

La figure 5 montre la variation de $\Sigma\Delta$ en fonction du temps, $\Sigma\Delta$ représente la somme totale au temps t du nombre de décharges Δ ; on voit que l'ordonnée tend vers un palier $\Sigma\Delta_\infty$.

(1) V. Henri, *C. R.* 1936, 203, 67.

(2)
$$N_2^* + Hg \rightarrow N_2^* + Hg^*$$
$$N_2^* \rightarrow N_2 + h\nu$$
$$Hg^* \rightarrow Hg + h\nu$$

L'examen du spectre d'émission en présence de vapeur de Hg confirmerait en le précisant le mécanisme proposé.

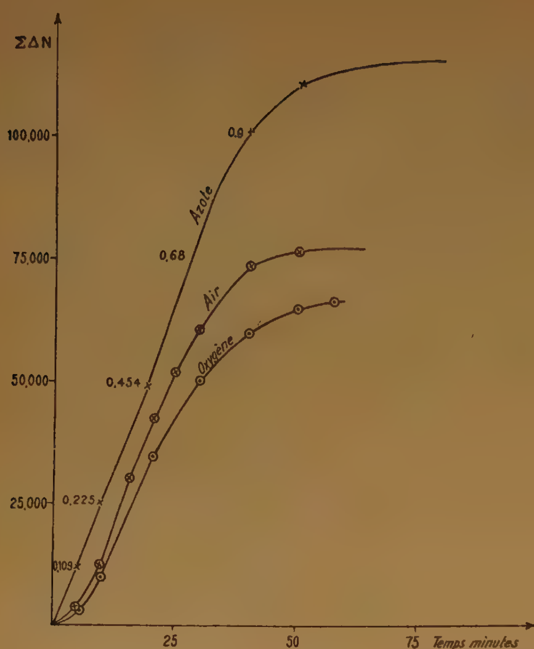


Fig. 5. — Variation de ΣΔN en fonction du temps. Pression initiale : 9.5 10^{-3} cmHg.

La figure 6 montre la variation de $\frac{\Sigma\Delta}{\Sigma\Delta_\infty}$ en fonction du temps ; ainsi est-il possible d'éliminer, par cette représentation, l'influence de la sensibilité absolue du compteur photoélectrique.

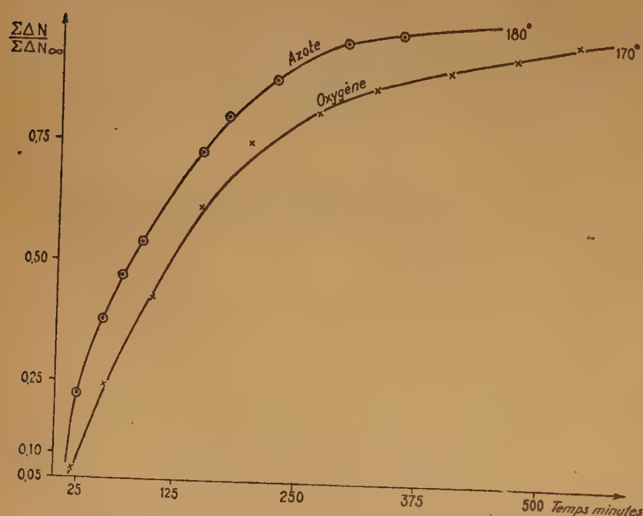


Fig. 6. — Variation de $\frac{\Sigma\Delta N}{\Sigma\Delta N_\infty}$ en fonction du temps.

L'une de ces courbes correspond à une expérience de thermolyse effectuée dans l'azote, l'autre représente les résultats obtenus dans l'oxygène.

Aux erreurs d'expérience près, il ne semble pas que l'influence de l'atmosphère gazeuse, dans laquelle la décomposition est faite, ait une importance.

Enfin, dans la figure 7, on a représenté les valeurs de ΣΔ en fonction de la pression.

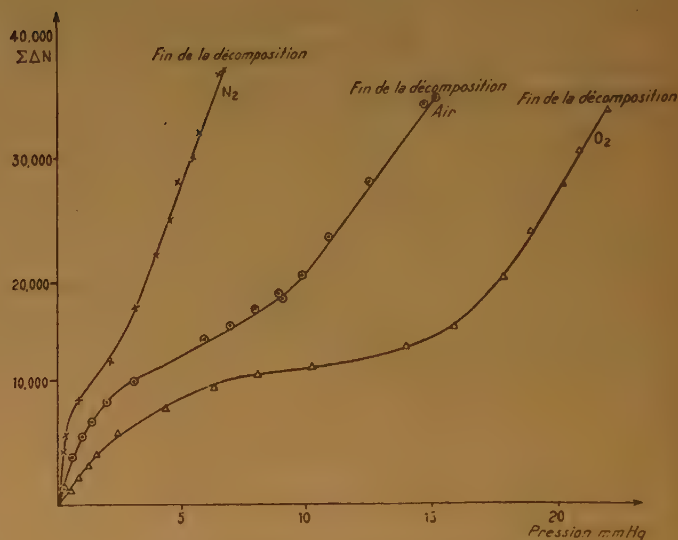


Fig. 7. — Variation de ΣΔN en fonction de la pression.

On constate dans toutes les courbes l'existence d'un point d'inflexion qui est d'autant plus accusé que la température est plus basse.

Cette dernière manière de représenter les résultats expérimentaux met nettement en évidence un changement d'allure dans le processus de décomposition.

Nous verrons ultérieurement, en analysant les données cinétiques, que ces dernières conduisent à une conclusion analogue.

Étude cinétique

Influence du temps sur la décomposition.

Si l'on chauffe, à température constante, une quantité donnée de N_3Ag, enfermée dans un vase

clos, on constate que la pression croît du fait de la production d'azote conformément à la relation :



$$N_3Ag \rightarrow 3/2\ N_2 + Ag.$$

Il est facile de constater que, dans tous les cas, la décomposition obéit quantitativement à cette réaction ainsi que le montrent les quelques résultats indiqués dans le tableau.

TABLEAU I

Température de décomposition	Quantité de N_3Ag décomp.	Pression finale observée	Pression finale calculée
253°	$9{,}8.10^{-3}$ g	$25{,}7.10^{-3}$ cmHg	$25{,}06.10^{-3}$ cmH
267°	9,8 —	25,8 —	25,06 —
273°	9,7 —	25,4 —	25,8 —
282°	9,6 —	25,1 —	25,5 —

Dans la première colonne sont indiquées les températures de décomposition, dans la seconde les quantités de substance, dans la troisième les pressions finales observées et enfin dans la dernière, les pressions pour une décomposition complète, calculées à partir du schéma précédent.

Dans ces conditions, il est rationnel et simple de suivre la réaction de décomposition par la mesure de la pression.

Lorsqu'on suit la variation de la pression en fonction du temps, on obtient, quelle que soit la température considérée, une courbe analogue à celle présentée sur la figure 8, la pression croît d'abord rapidement, puis tend vers une valeur qui correspond à la décomposition totale.

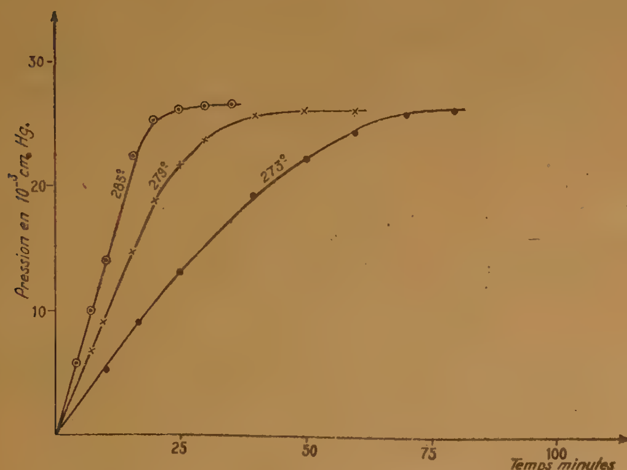


Fig. 8. — Variation de la pression en fonction du temps.

Même si l'on considère des températures très voisines de la détonation, on obtient toujours la même forme de courbe. Contrairement à ce que l'on obtient pour N_3Na et $(N_3)_2Pb$, on n'observe donc pour N_3Ag qu'une réaction lente du type représenté en AB sur la figure 1 et en aucun cas, on ne saisit de réaction accélérée du type BC. Ce résultat est donc en accord avec le fait qu'on n'observe qu'une seule énergie d'activation photogénique et confirme l'explication que Mme Robert et moi avons donnée de l'existence de deux énergies d'activation dans le cas de certains azotures (N_3Na, (N_3) Tl, $(N_3)_2Cd$,...

Enfin, sur la figure 9 sont représentées des décompositions différentes correspondant à des quantités variées de substances décomposées.

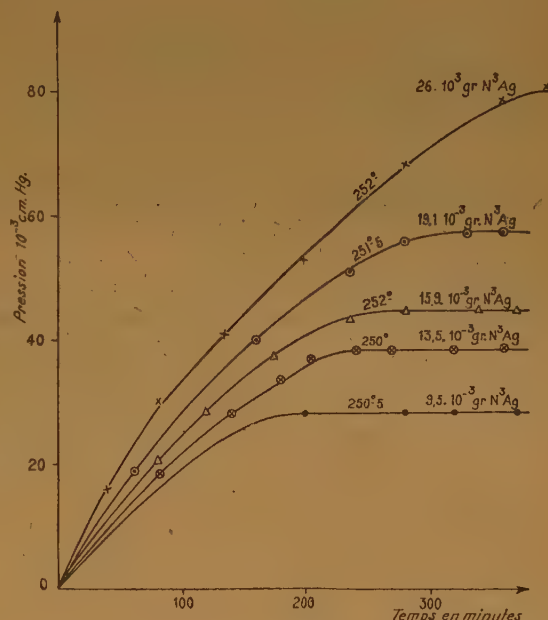


Fig. 9. — Variation de la pression en fonction du temps.

Influence de la pression initiale.

On constate que l'allure de la courbe de décomposition dépend beaucoup de la pression initiale qui règne dans l'appareil.

La figure 10 représente la variation de l'accroissement de pression ΔP, au cours de la réaction en fonction du temps, pour plusieurs expériences effectuées à la même température, $250° \pm 2$, et portant chaque fois sur la même quantité de substance, 13.10^{-3} g, mais pour des pressions initiales allant de 12.10^{-5} cm Hg à 167.10^{-3} cm Hg, on constate des différences notables dans l'allure des courbes de décomposition : la vitesse de la thermolyse est d'autant plus petite

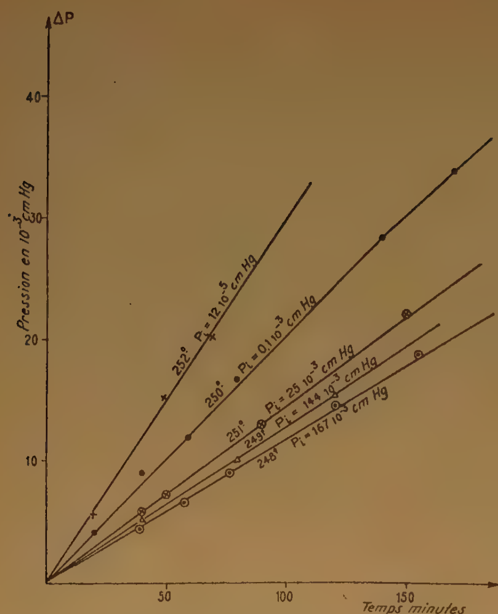


Fig. 10. — Variation de la pression en fonction du temps pour différentes pressions initiales : P_i.

que la pression initiale est elle-même plus grande. Un tel résultat est d'autant plus étonnant que quelle que soit la valeur de la pression à l'instant zéro, au bout de très peu de temps, les pressions dans les différentes expériences atteignent rapidement des valeurs équivalentes. Il faut donc admettre que l'existence d'un état initial, fonction de la pression

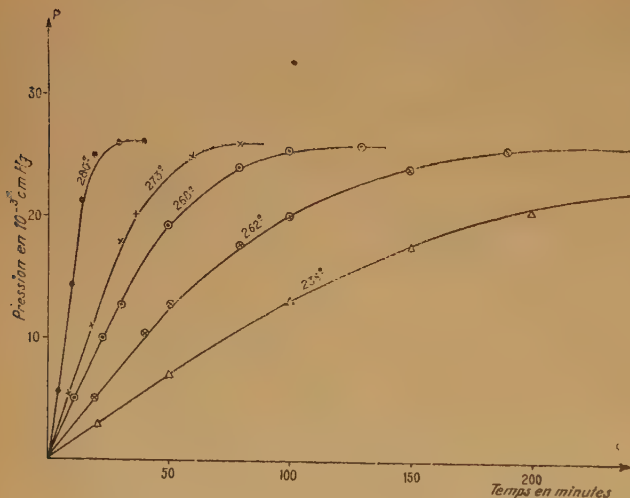


Fig. 11. — Variation de la pression en fonction du temps.

de départ, commande le rythme de la cinétique et l'on retrouve ici un fait déjà observé dans le cas de la thermolyse de N_3Na.

De tels résultats peuvent être expliqués si l'on admet, comme le suggère l'existence de molécules d'azote activées N_2^*, que la dissociation s'effectue grâce aux transferts d'énergie par les molécules activées N_2^*. Ainsi qu'on l'a vu plus haut, la présence de molécules de N_2 normales favorise la désactivation des grands quanta d'énergie et diminue par suite la probabilité de transferts dont le rôle est essentiel dans le mécanisme de la réaction. Dans ces conditions, en admettant que les transferts provoquent la formation de centres de réaction, le nombre de ces derniers et par suite la vitesse de décomposition est d'autant plus petite que la pression initiale est elle-même plus élevée.

Nous verrons d'ailleurs plus loin des résultats qui confirment quantitativement l'hypothèse suivant laquelle la réaction se poursuit grâce aux grands quanta d'énergie.

En conséquence, toutes les études cinétiques faites en vue d'étudier l'influence des différents facteurs d'action sur le processus du décomposition ont toutes été effectuées à des pressions initiales voisines.

Représentation analytique des courbes de dissociation.

Lorsque l'on considère la forme des courbes représentant la variation de la pression en fonction du temps, on est tenté de supposer que la réaction de décomposition de l'azoture est du premier ordre. Logiquement d'ailleurs, il est rationnel d'admettre que la vitesse de la réaction à chaque instant, $\frac{dp}{dt}$, est proportionnelle à la quantité de substance non décomposée, c'est-à-dire à p_∞ — p., en désignant par p_∞ la pression finale et par p la pression à l'instant t. On a donc :

$$\frac{dp}{dt} = k\,(p_\infty - p).$$

relation qui en s'intégrant donne :

$$(p_\infty - p) = (p_\infty - p_1)\,e^{-kt}$$

où p_1 représente la pression régnant dans l'appareil à l'instant zéro de la décomposition. Dans toutes les expériences p_1 était négligeable devant p_∞, on peut donc écrire :

$$(1) \qquad p = p_\infty\,(1 - e^{-kt})$$

Il en résulte qu'en portant en abscisses t et en ordonnées les valeurs correspondantes de log (p_∞ — p), on doit obtenir des droites.

L'expérience montre que dans la plus grande étendue du domaine de la dissociation et dans les conditions les plus différentes de température, de pression initiale et de quantité de substance, on obtient toujours une droite.

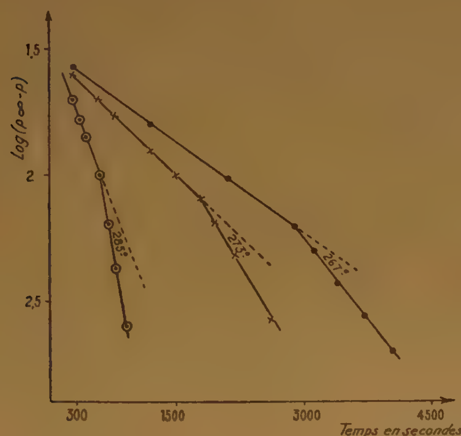


Fig. 12. — Variation de Log (p_∞ — p) en fonction du temps.

Quelques résultats expérimentaux donnés à titre d'indication montrent bien (fig. 12 et 13) que dans la première phase de la réaction de décomposition, la relation (1) est vérifiée et la vérification est d'ailleurs d'autant plus satisfaisante que la température est plus basse.

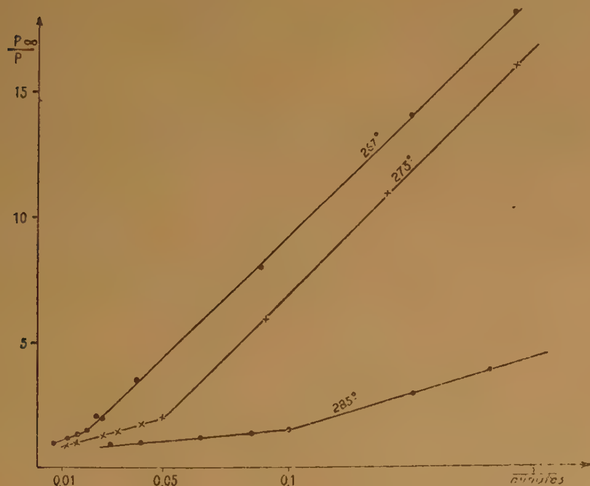


Fig. 13. — Variation $\frac{p_\infty}{p}$ en fonction de $\frac{1}{T}$.

En définitive, ce changement d'orientation signifie que vers la fin de la dissociation, la vitesse de la réaction présente une accélération croissant avec le temps. En fait, la cinétique du type AB peut elle-même présenter deux processus. On peut déjà supposer que ce phénomène, dans l'hypothèse d'une réaction par chaîne, correspond à une multiplication de la longueur de la chaîne: ce qui est conforme à ce fait que l'application de la relation monomoléculaire est vérifiée pour un domaine d'autant plus étendu que la température de l'expérience est plus petite.

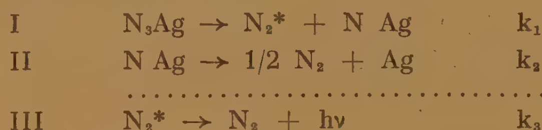
Théorie et mécanisme de la thermolyse

Toutes les données expérimentales qui viennent d'être exposées conduisent à une théorie de la dissociation vérifiée quantitativement.

Déjà pour un certain nombre de réactions, nous avons montré, en particulier pour l'oxydation du carbone (1), que le processus réactionnel se produisait grâce à la mise en jeu de transferts d'énergie par grands quanta dont les photons décelés ne sont, en quelque sorte, que la manifestation de l'existence.

Ces photons que l'on observe et que l'on mesure dans la thermolyse des azotures et, en particulier, dans celle de l'azoture d'argent sont dans le deuxième domaine de la dissociation le facteur principal du mécanisme de l'acte chimique, mais ils ne jouent qu'une rôle secondaire dans le commencement de la thermolyse.

Considérons donc tout d'abord le commencement de la dissociation de l'azoture d'argent en admettant les schémas suivants :



I	$N_3Ag \rightarrow N_2^* + N\ Ag$	k_1
II	$N\ Ag \rightarrow 1/2\ N_2 + Ag$	k_2
.....	.....	.....
III	$N_2^* \rightarrow N_2 + h\nu$	k_3

En désignant respectivement par k_1, k_2, k_3 les constantes de vitesse des différents processus, on a :

(2) $k_1\,(N_3Ag) = k_3\,(N_2^*)$

(3) $$-\frac{d}{dt}\,(N_3Ag) = k_1\,(N_3Ag)$$

et en désignant par $(N_3\,Ag)_0$ la quantité de substance à l'instant zéro, on a, en définitive, quand la réaction par chaîne se propage avec une chaîne très courte :

(4) $$\text{Log}\,\frac{(N_3Ag)}{(N_3Ag)_0} = -\,k_1\,t$$

et :

(5) $$\frac{d\,(N_2)}{dt} = k_1\,(N_3Ag) + k_2\,(N\ Ag)^2$$

(1) R. Audubert, *Contribution à l'étude de la Structure moléculaire*, Liége 1948, p. 263.

Enfin, en écrivant que la concentration du radical NAg est petite et constante, on a :

(6) $k_1 (N_3Ag) = k_2 (N\ Ag)^2$

Si bien que l'on obtient, en définitive :

(7) $$\frac{dN_2}{dt} = 2\ k_1\ (N_3\ Ag)_0\ e^{-k_1 t}$$

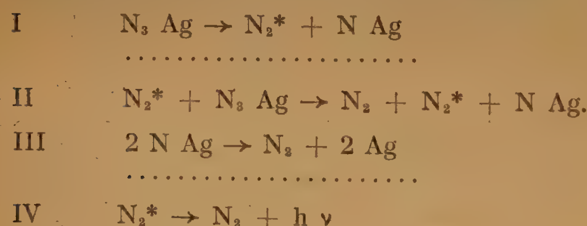
et par intégration :

(8) $$(N_2) = (N_3\ Ag)_0\ [1 - e^{-k_1 t}])$$

Cette relation, comme on le constate, est identique à celle à laquelle conduit l'expérience.

Ceci montre que, dans ce domaine, le transfert d'énergie par les molécules activées d'azote, N_2^*, est négligeable ; une petite fraction de ces molécules activées, N_2^*, perdent leur activation par émission de photons cependant que la presque totalité des autres se désactivent par transfert de deuxième espèce.

Mais le processus du type monomoléculaire n'est pas applicable à toute la durée de la thermolyse, il nous faut maintenant expliquer pour rendre compte du mécanisme total de la décomposition de cette portion qui est caractérisée par un accroissement progressif de la vitesse de la décomposition. C'est dans ce domaine qu'interviennent les transferts par grands quanta. En effet, considérons les différents processus mis en jeu, mais en admettant maintenant l'existence d'une réaction par chaîne, le centre de propagation étant constitué par les molécules d'azote actif :



I $N_3\ Ag \rightarrow N_2^* + N\ Ag$

....

II $N_2^* + N_3\ Ag \rightarrow N_2 + N_2^* + N\ Ag.$

III $2\ N\ Ag \rightarrow N_2 + 2\ Ag$

....

IV $N_2^* \rightarrow N_2 + h\nu$

En remarquant qu'en raison de sa faible vie moyenne N_2^* doit avoir une concentration constante, on a :

(9) $$\frac{d(N_2^*)}{dt} = 0 \qquad k_1\ (N_3\ Ag) = k_4\ (N_2^*)$$
$$(N_2^*) = \frac{k_1}{k_4}\ (N_3\ Ag)$$

Les mêmes considérations sont valables pour le groupement intermédiaire N Ag.

On a ainsi :

(10) $k_1 (N_3 Ag) + k_2 (N_2^*) (N_3 Ag) = k_3 (N\ Ag)^2$

La vitesse de formation d'azote est donnée par

(11) $$\frac{d(N_2)}{dt} = k_2 (N_2^*) (N_3Ag) + k_3 (N\ Ag)^2 + k_4 (N_2^*)$$

Comme le rendement photogénique est extrêmement petit (10^{-10} environ), on peut, en négligeant $k_4 (N_2^*)$ et en tenant compte de (10) écrire :

(12) $$\frac{d(N_2)}{dt} = 2\ k_2\ (N_2^*)\ (N_3\ Ag) + k_1\ (N_3\ Ag)$$

En remplaçant (N_2^*) à partir de l'équation (9) :

(13) $$\frac{d(N_2)}{dt} = \frac{2\ k_1\ k_2}{k_4}\ (N_3 Ag)^2 + k_1\ (N_3\ Ag)$$

et enfin en négligeant le terme en k_1 :

(14) $$\frac{d(N_2)}{dt} = \frac{2\ k_1\ k_2}{k_4}\ (N_3\ Ag)^2$$

D'un autre côté, les mêmes équations permettent de calculer la variation en fonction du temps de $(N_3 Ag)$.

On a :

(15) $$-\frac{d}{dt}(N_3 Ag) = k_1 (N_3 Ag) + k_2 (N_2^*) (N_3\ Ag)$$
$$= k_1 (N_3 Ag) + \frac{k_2\ k_1}{k_4} (N_3\ Ag)^2$$
$$-\frac{d}{dt}(N_3\ Ag) \simeq \frac{k_1\ k_2}{k_4}(N_3\ Ag)^2$$

En intégrant :

(16) $$(N_3\ Ag) = \frac{(N_3\ Ag)_0}{1 + \frac{k_1\ k_2}{k_4}(N_3 Ag)_0 \cdot t}$$

La vitesse de la réaction de formation d'azote devient alors :

(17) $$\frac{d(N_2)}{dt} = \frac{\frac{2\ k_1\ k_2}{k_4}\ (N_3\ Ag)_0^2}{\left(1 + t.\frac{k_1\ k_2}{k_4}\ (N_3\ Ag)_0\right)^2}$$

En intégrant, on obtient :

(18) $$(N_2) = 2\ (N_3\ Ag)_0 \left[1 - \frac{1}{1 + \frac{k_1 k_2}{k_4}\ (N_3 Ag)_0 . t}\right]$$

$$(N_2) = \frac{2\ (N_3\ Ag)_0}{1 + \frac{1}{(N_3\ Ag)\frac{k_1 k_2}{k_4}\ t}}$$

On peut écrire :

$$\frac{2\ (N_3\ Ag)_0}{N_2} = \frac{1}{(N_3\ Ag)_0\ \frac{k_1\ k_2}{k_4}\ t} + 1. \qquad (19)$$

En conséquence, si la thermolyse obéit dans un certain domaine de dissociation au processus par chaîne dont la théorie vient d'être développée, en portant en abscisses les valeurs $1/t$ et en ordonnées les valeurs de $\frac{(N_2)_\infty}{(N_2)}$ où $(N_2)_\infty$ représente la pression régnant à la fin de la décomposition, on doit

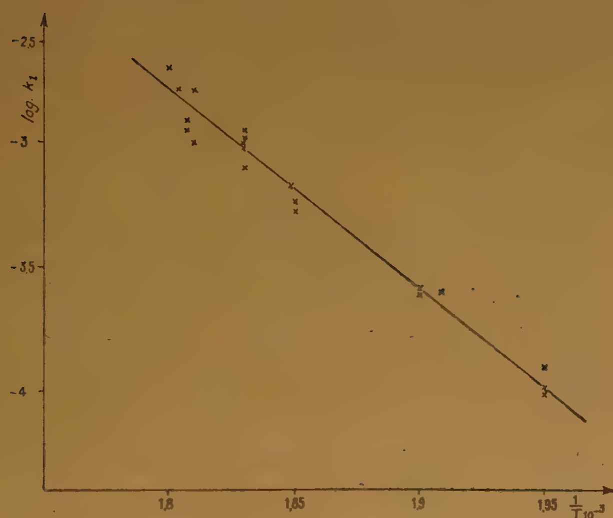


Fig. 14. — Variation de k_1 en fonction de $\frac{1}{T}$.

avoir une droite qui, à l'origine, doit passer par le point $\frac{(N_2)_\infty}{(N_2)} = 1$.

L'expérience montre précisément que la portion de la courbe de dissociation qui n'obéissait pas à la relation du type monomoléculaire est correctement représentée par la relation (19).

On obtient comme le montrent les graphiques donnés à titre d'illustration dans la figure 13 que l'on obtient bien, dans ce mode de représentation pour les temps élevés, une portion linéaire passant par l'unité quand le temps tend vers l'infini. Au surplus, si l'on compare les courbes de la figure 13 aux courbes correspondantes (fig. 12) dans le système de représentation ayant les temps pour abscisses et log $[(N_2)_\infty - (N_2)]$ pour ordonnées, on vérifie que les valeurs du temps au bout duquel, dans ce dernier système, la relation linéaire n'est pas vérifiée, correspondent toujours avec une bonne précision au temps à partir duquel la relation linéaire se vérifie dans le système de coordonnées où $1/t$ est porté en abscisses et $\frac{(N_2)_\infty}{(N_2)}$ en ordonnées.

Ces résultats montrent donc bien que la décomposition de l'azoture commence d'abord suivant un processus simple, puis peu à peu, grâce aux grands quanta d'énergie dont le nombre augmente, la réaction par chaîne s'amorce devenant de plus en plus importante, elle devient alors prédominante et la réaction obéit au processus de transfert qui vient d'être développé et que l'expérience vérifie quantitativement d'une manière complète.

Signification des énergies d'activation déterminées expérimentalement

Les données photogéniques, d'une part, et les données cinétiques d'autre part, permettent de mesurer deux types d'énergies d'activation ; la

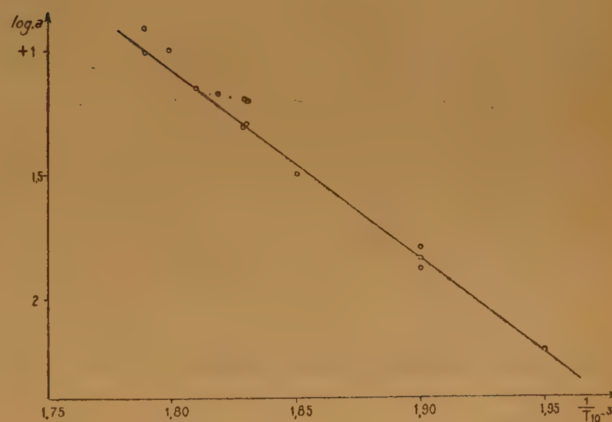


Fig. 15. — Variation de log a. en fonction de $\frac{1}{T}$.

première est voisine comme on l'a vu de 46 kcal. ; pour mesurer les énergies d'activation déterminées à partir des données cinétiques, il faut considérer

les deux phases de la thermolyse. Dans la première, la réaction obéit, comme on l'a vu, à une relation monomoléculaire (formule 7) qui peut s'écrire :

$$(20) \qquad \frac{dN_2}{dt} = 2s_1 e^{-\frac{W_1}{RT}} (N_3 Ag)_0 \, e^{-kt}$$

où s_1 représente la constante cinétique et W_1 l'énergie d'activation du processus (I).

Par suite, il est possible, en déterminant les valeurs de la constante k à différentes températures, d'atteindre l'énergie d'activation de cette première phase de la réaction ; on constate, en effet, en portant en abscisse les valeurs de 1/T et en ordonnées les valeurs correspondantes de log k_1 que l'on a des droites (fig. 14).

Dans la figure 14, on a porté les valeurs expérimentales obtenues pour un certain nombre d'expériences.

L'ensemble de ces résultats permet d'admettre comme valeur moyenne W_1 = 40.000 cal.

D'autre part, la réaction IV (p. 13) donne pour la cinétique de l'émission, $\mathcal{I}$:

$$(21) \qquad \frac{d\,N_2^*}{dt} = \mathcal{I} = k_4 (N_2^*)$$

et en tenant compte de la relation (9) :

$$(22) \qquad \mathcal{I} = k_1 (N_3 Ag) = s_1 e^{-\frac{W_1}{RT}} (N_3 Ag)$$

Cette relation montre, par conséquent, que l'énergie d'activation déterminée photogéniquement est égale à celle que l'on mesure à partir des données cinétiques pour cette dernière phase de la réaction de dissociation.

Considérons maintenant la deuxième étape de la dissociation, celle qui est caractérisée par un processus de chaîne :

Nous avons vu (p. 281) qu'en portant en abscisses 1/t et en ordonnées $\frac{p_\infty}{p}$, on obtenait une droite dans le deuxième domaine la pente, *a*, de cette droite est égale à :

$$\frac{1}{(N_3 Ag)_0} \cdot \frac{k_4}{k_1 \, . \, k_2}$$

Si l'on porte alors en abscisses les valeursde 1/T et en ordonnées les valeurs correspondantes de log a, on constate que l'on obtient une droite dont la pente donne l'énergie d'activation de cette phase de la décomposition.

On voit immédiatement que :

$$\text{Log } a = \text{Log } \frac{1}{(N_3 Ag)_0} \cdot \frac{s_4}{s_1 s_2} \cdot e^{-\frac{(W_4 - W_1 - W_2)}{RT}}$$

la figure 15 représente les résultats obtenus pour un certain nombre d'expériences.

La moyenne de toutes les valeurs obtenues conduit à : W' = — 38.000 cal. environ.

On a donc : $W_4 - W_1 - W_2 = W'$

Il en résulte que l'on doit approximativement admettre :

$$W_4 - W_2 \simeq + 2 \text{ kcal.}$$

W_4 représentant l'énergie d'activation du processus de désactivation peut donc être considérée comme très voisine de l'énergie d'activation, W_2, de la propagation de la chaîne.

Conclusions.

Les résultats qui viennent d'être exposés apportent des données précises à la connaissance du mécanisme de la réaction de dissociation de l'azoture d'argent. Ils montrent que la thermolyse s'effectue en deux étapes : dans la première, la réaction est simple et obéit à une représentation monomoléculaire. Bien que l'on constate dans ce domaine une émission intense des photons ultra-violets, les grands quanta d'énergie, portés par les molécules activées d'azote ne jouent alors dans la réaction qu'un rôle secondaire.

Dans la deuxième phase qui commence au bout d'un temps d'autant plus long que la température est plus faible, la décomposition se produit suivant un processus de chaîne dont le porteur est constitué par les molécules activées d'azote, N_2^*. Cette hypothèse conduit à une relation vérifiée quantitativement par l'expérience et l'on constate, en outre, que le domaine à partir duquel la réaction du type monomoléculaire n'est plus vérifiée correspond exactement à la formule représentant la réaction par chaîne.

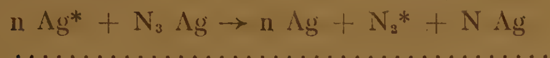
Il y a tout lieu de penser que ces deux modes de décomposition se superposent, mais la deuxième reste négligeable jusqu'au moment où le nombre de grands quanta excitateurs est suffisant pour que le processus par chaîne devienne prédominant. On comprend, en outre, que la probabilité d'amorçage de ces chaînes est d'autant plus grande que la température de l'expérience est elle-même plus élevée, ce qui a pour effet d'augmenter l'énergie de vibration des atomes dans le cristal.

La théorie qui vient d'être exposée ne doit pas être regardée comme rigoureusement exacte ; elle devrait, en effet, tenir compte, en outre, du rôle des germes métalliques dont nous avons déjà vu qu'ils exerçaient une action d'inhibition sur l'émission ; ce fait entraîne à penser que ce processus s'accompagne d'une excitation des germes schématiquement représentée par :



$$n\,Ag + h\nu \rightarrow n\,Ag^*$$

ultérieurement les germes excités pouvant à leur tour servir de point d'amorçage à de nouvelles chaînes suivant le processus de la forme :



$$n\,Ag^* + N_3\,Ag \rightarrow n\,Ag + N_2^* + N\,Ag$$

. . . .

Il est probable que c'est, d'ailleurs, par un mécanisme voisin que doit apparaître la ramification qui est la cause de la détonation.

Mais ce rôle des germes doit être peu important dans la thermolyse de $N_3\,Ag$, alors qu'il doit être au contraire essentiel dans celle des azotures tels que N_3Na, N_3Tl et $(N_3)_2Cd$ qui, d'une part, possèdent une cinétique très différente de N_3Ag (courbe avec réaction lente suivie d'une réaction brutale) et, d'autre part, présentent des phénomènes d'inhibition par le métal à l'égard de l'émission infiniment plus marqués que ceux observés avec N_3Ag. Garner qui a étudié la cinétique d'un certain nombre d'azotures a signalé d'ailleurs l'action remarquable des vapeurs du métal et le rôle des germes précisément dans le cas des alcalins et alcalino-terreux.

RÉACTIONS RADIOCHIMIQUES DANS LES RÉACTEURS NUCLÉAIRES

I. — Formation d'eau oxygénée par irradiation de solutions boriques.

par J. PUCHEAULT, M. LEFORT et M. HAISSINSKY

Manuscrit reçu le 5-2-52

SOMMAIRE

La formation d'eau oxygénée par des solutions aqueuses boriques irradiées aux rayons $\alpha + {}^7Li$ provenant de la réaction nucléaire ${}^{10}B$ + neutrons, est accompagnée d'une destruction partielle de ce composé, due aux rayonnements propres de la pile. On indique un procédé qui permet d'en tenir compte et de rendre ainsi les résultats reproductibles et cohérents. Les faits principaux observés sont les suivants : 1) en solution acide H_2SO_4 0,8 N ou alcaline, la quantité x de H_2O_2 formée est proportionnelle au temps et à l'intensité de l'irradiation ; le rendement est inférieur à celui qu'on connaît pour la formation de ce composé sous l'action des rayons α du radon ; 2) aux pH intermédiaires, x est encore proportionnel au temps, mais tend avec l'augmentation de l'intensité I vers une valeur limite selon la relation : $x = \frac{k\,I\,t}{1 + k'I}$; 3) pour des temps relativement courts et de fortes intensités d'irradiation, x mesuré est supérieur à la valeur calculée à l'aide de cette équation ; 4) l'interruption d'une irradiation même pour une courte durée peut, dans certaines conditions, conduire à une formation de H_2O_2 supérieure à celle qu'on obtient pendant une durée égale d'une irradiation ininterrompue ; 5) l'addition d'eau oxygénée à la solution avant l'irradiation n'a pas d'influence sur la quantité de H_2O_2 formée.

Pour l'interprétation qualitative des résultats, on admet que sous l'action du rayonnement, il se forme un radical H_2BO_3 et l'acide H_3BO_4 instable en solution acide. Il semble en outre que la cinétique de la formation de H_2O_2 est régie essentiellement par les transformations qui se produisent le long des trajectoires des particules α et ${}^7Li$.

La réaction ${}^{10}B\,(n, \alpha)\,{}^7Li$, réalisable dans les piles nucléaires, peut constituer une source puissante de rayons α. La méthode a déjà été appliquée par Dale, Davies et Gilbert (1), à l'étude de la désamination du glycocolle. Ces auteurs ont analysé l'importance relative des divers rayonnements ionisants autres que les rayons α : atomes de recul ${}^7Li$, neutrons rapides, γ et électrons d'origine diverse, susceptibles d'intervenir dans l'irradiation de solutions boriques. Afin de pouvoir utiliser cette réaction nucléaire dans la pile de Châtillon comme source de rayonnement à ionisation dense ($\alpha + {}^7Li$), il nous a paru important de connaître d'abord les effets chimiques qui se produisent dans les solutions boriques elles-mêmes, en l'absence de corps étrangers, aptes à réagir avec l'eau « activée ». Nous nous sommes limités à la détermination des quantités de H_2O_2 formées à différents pH et pour diverses énergies absorbées. La variation de celles-ci a été obtenue par variation soit du temps d'irradiation, soit du flux neutronique, soit de la concentration des atomes B ; on verra que ces trois variations ne sont pas toujours équivalentes. Pour des raisons techniques, il ne nous a pas encore été possible de déterminer, en même temps que H_2O_2, les gaz produits au cours de ces irradiations, de même que nous avons été obligés d'opérer en présence de faibles quantités d'air. La température à l'intérieur de la pile de Châtillon étant évaluée à 40° C, toutes nos mesures se rapportent à cette température d'irradiation.

Quelques résultats préliminaires de ces recherches ont déjà été communiqués brièvement dans ce Journal (2). P. Bonet-Maury et A. Deysine ont publié en même temps une note sur des expériences analogues réalisées apparemment dans des conditions différentes (3).

Effet des rayonnements propres de la pile.

En plus des particules à ionisation dense (α et ${}^7Li$) conduisant à la formation d'eau oxygénée, les solutions irradiées dans la pile reçoivent divers autres rayonnements qui ont été déjà mentionnés et dont l'intensité dépend à la fois de la puissance de marche du réacteur et des corps qui y sont irradiés. Nous avons vérifié que la *formation* de H_2O_2 par ce rayonnement propre de la pile est pratiquement négligeable (voir partie II). Par contre, les solutions aqueuses de H_2O_2 soumises à ce rayonnement sont partiellement *décomposées*. En raison des difficultés de dosimétrie, il a été impossible de faire une étude quantitative complète de cette décomposition. Toutefois, en plaçant plusieurs solutions exemptes d'acide borique dans le même récipient, c'est-à-dire en les soumettant pratiquement à la même intensité, nous avons pu constater que la décomposition était proportionnelle à la concentration.

Le tableau I résume deux de telles expériences, l'une effectuée en milieu neutre, l'autre en milieu sulfurique 0,8 N.

TABLEAU I

DÉCOMPOSITION DE H_2O_2 PAR LE RAYONNEMENT PROPRE DE LA PILE

Milieu neutre			H_2SO_4 0,8N		
t = 10 h.	n = $2{,}06.10^{13}$ n/cm²/h		t = 11 h. 30	n = $1{,}88.10^{13}$ n/cm²/h.	
H_2O_2 (en 10^{16} moléc./cm³)		$(x_0 - x)/x_0$	H_2O_2 (en 10^{16} moléc./cm³)		$(x_0 - x)/x_0$
initiale (x_0)	après irradiat. (x)		initiale	après irradiation	
3,8	2,0	0,47	78,4.10^{16} mol/cm³	75,8.10^{16} mol/cm³	0,03
6,1	3,3	0,46	58,8 »	57,5 »	0,02
9,3	4,7	0,49	38,0 »	36,8 »	0,03
13,0	6,8	0,48	23,2 »	22,4 »	0,03
19,2	9,8	0,49	12,0 »	11,6 »	0,03

On voit que la décomposition est très faible en milieu acide, mais importante en milieu neutre.

La formation de H_2O_2 par les rayons α doit donc être corrigée pour tenir compte de cette décomposition. Si on essaie, en effet, d'exprimer la quantité d'eau oxygénée mesurée en fonction des divers facteurs, on obtient le plus souvent, en négligeant cette décomposition, des résultats incohérents et irreproductibles. La correction a été effectuée de la façon suivante.

Des petites capsules en plexiglas contenant les solutions boriques ont été placées dans une cartouche *(container)* en aluminium où on introduisait une capsule complémentaire avec une quantité d'eau oxygénée de l'ordre de M/1.000, exactement dosée. En admettant que la formation de H_2O_2 par les rayonnements α + ⁷Li est proportionnelle au temps t, à une fonction de la concentration en bore c et au flux de neutron n, on peut écrire :

$$dx_\alpha = f(c, n)\,dt \qquad (1)$$

$$x_\alpha = f(c, n)\,t \qquad (2)$$

En désignant la quantité de H_2O_2 décomposée par le rayonnement propre de la pile par x_p, conformément aux résultats exprimés plus haut nous écrirons (*) :

$$dx_p = -\varphi(I_p)\,x\,dt \qquad (3)$$

L'eau oxygénée apparaissant pendant un temps dt d'irradiation est donc :

$$dx = dx_\alpha + dx_p = f(c, n)\,dt - \varphi(I_p)\,x\,dt \qquad (4)$$

(*) Nous admettons donc implicitement que la présence d'acide borique n'a pas d'influence notable sur cette décomposition.

Par intégration, on obtient la quantité formée au bout d'un temps t :

$$x_1 = \frac{f(c, n)}{\varphi(I_p)}\left(1 - e^{-\varphi(I_p)t}\right) + x_0\, e^{-\varphi(I_p)t} \qquad (5)$$

Pour les solutions boriques sans eau oxygénée initiale $x_0 = 0$, et on a :

$$x_1 = \frac{f(c, n)}{\varphi(I_p)}\left(1 - e^{-\varphi(I_p)t}\right) \qquad (6)$$

Quant aux solutions témoins contenant uniquement de l'eau oxygénée $c = 0$, donc $x_\alpha = 0$ et :

$$x_2 = x_{02}\, e^{-\varphi(I_p)t} \qquad (7)$$

On obtient alors la valeur de x_α en éliminant $\varphi(I_p)$ et $f(c, n)$ entre les équations (2) (6) et (7) :

$$x_\alpha = x_1 \frac{\ln \frac{x_{02}}{x_2}}{1 - \frac{x_2}{x_{02}}} \qquad (8)$$

Pour chaque expérience il suffit, par conséquent, de multiplier la quantité mesurée d'eau oxygénée x_1 par le facteur correctif $\frac{\ln \frac{x_{02}}{x_2}}{1 - \frac{x_2}{x_{02}}}$ représenté par la courbe de la figure 1. La cohérence et la reproductibilité des résultats ainsi corrigés constituent une confirmation de la validité des hypothèses conduisant à l'équation (8).

Calcul de l'énergie.

L'énergie de recul de la particule α émise et du noyau de lithium correspondant à 2,49 Mev par désintégration [1, 4], la section efficace de capture

(n, α) étant 703.10^{-24} cm², l'énergie totale absorbée dans 1 cm³ de solution irradiée est :

$$w = 2{,}49.10^{6} \times 703.10^{-24} \times 6{,}06.10^{20}\, cN = 1{,}06.10^{6}\, cN$$

où c est la concentration molaire du bore et N le flux de neutrons total : $N = nt$ (n = flux/cm²/sec). Malheureusement, les indications que les services de la pile donnent pour le flux moyen n ne sont pas suffisamment précises. En effet, elles sont calculées pour chaque position dans la pile *vide* et la présence de corps étrangers, et notamment du bore, en modifie considérablement la valeur. Nous avons donc toujours déterminé nous-mêmes le flux total N

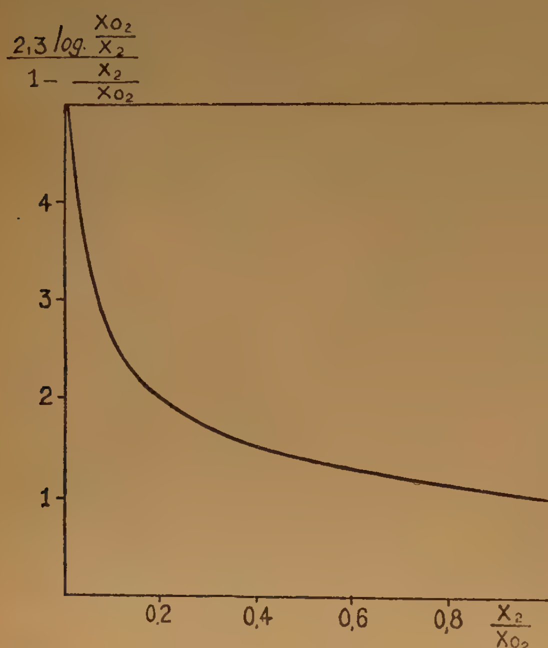


Fig. 1.

Facteur de correction pour la décomposition de H_2O_2 par le rayonnement propre de la pile

en introduisant dans chaque cartouche une feuille d'or dont la radioactivité induite, mesurée à un compteur Geiger-Müller et étalonnée pour un flux connu, est proportionnelle à N. Nous avons vérifié que la position de la feuille d'or dans la cartouche, et donc celle des capsules, n'influait pas notablement sur les résultats.

Préparation et dosage des solutions.

Les solutions de différents pH ont été préparées par dissolution dans l'eau, soit de l'acide borique, soit du métaborate de potassium KBO_2 soit du mélange des deux, soit enfin de H_3BO_3 dans H_2SO_4 0,8 N.

En faisant varier la concentration de H_3BO_3 dans l'eau de 0,16 à 0,64 M, nous obtenions des solutions de pH voisins de 3. Les variations de pH dues aux variations de la concentration en H_3BO_3 sont plus faibles que la diminution de pH que les solutions subissaient au cours des irradiations. Cette diminution pouvait dépasser une unité pH.

Les solutions dont la concentration en KBO_2 varie entre 0,16 et 2,3 M ont des pH compris entre 8,1 et 10,6. Comme nous le verrons, cette variation semble avoir dans ce domaine de pH peu d'influence sur la formation de l'eau oxygénée. La diminution du pH de chaque solution au cours de l'irradiation est ici beaucoup plus faible que dans le cas précédent. Les solutions de pH 4,9 et 7 ont pu être préparées par un choix approprié du rapport H_3BO_3/KBO_2 de telle sorte que pour chaque pH la concentration totale en atomes de B soit constante. La variation de pH au cours des irradiations était ici intermédiaire entre celles mesurées en milieu basique et aux pH voisins de 3. En négligeant ces variations, nous allons, en résumé, distinguer cinq domaines explorés de pH :

1) solutions fortement acides en milieu sulfurique de concentration 0,8 N ;

2) solutions à pH voisin de 3 ;

3) solutions à pH 5 ;

4) solutions à pH 7 ;

5) solutions basiques (pH initial compris entre 8,1 et 10,6).

Les pH ont été mesurés soit avec l'électrode de quinydrone, soit avec l'électrode Pt/H_2.

Comme nous l'avons déjà dit, chaque solution irradiée se trouvait dans une capsule en plexiglas (de 2,3 cm³ de volume). Nous placions dans une cartouche métallique cinq de ces capsules superposées, serrées par le couvercle de celle-ci. La feuille d'or se trouvait généralement au fond de la cartouche. Après l'irradiation, on dosait l'eau oxygénée formée par cérimétrie en présence de l'indicateur, orthophénanthroline ferreuse. Cette méthode permet de mesurer facilement 10^{16} molécules H_2O_2 par cm³. En solution basique où l'eau oxygénée forme avec KBO_2 un perborate, ce dosage donne la somme ; perborate + eau oxygénée,

Résultats expérimentaux

Solutions très acides ou basiques.

La formation de H_2O_2 dans les solutions boriques soumises aux rayonnements de la pile dépend fortement du pH du milieu. La quantité x formée dans un milieu sulfurique 0,8 N est proportionnelle au temps d'irradiation, au flux moyen des neutrons et à la concentration en acide borique. Par conséquent, la courbe en fonction de la dose totale absorbée par la solution est une droite (fig. 2 *a*). Le rendement G, défini comme le nombre de molécules de H_2O_2 formées pour 100 ev absorbés, est égal à 0,66, tandis qu'il est pour les rayons α du radon 0,9 ([5]).

L'irradiation de solutions de métaborate de potassium donne des résultats semblables : proportionnalité au temps d'irradiation, à la concentration en bore, au flux neutronique moyen, donc à la dose absorbée. On voit, en effet, sur la courbe *b* de la figure 2 que les points expérimentaux se situent

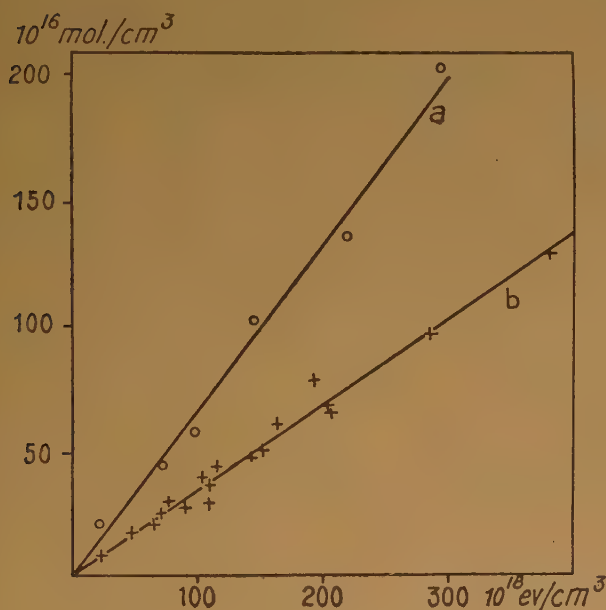


Fig. 2.
Formation de H_2O_2 par irradiation de :
a) H_3BO_3 en milieu H_2SO_4 0,8 N
b) solutions de KBO_2

bien sur une droite, malgré les variations du pH (de 8,1 à 10,6) et de la concentration en bore (de 0,16 à 2,3 M). Le rendement G dans ce cas est encore plus faible et est égal à 0,35.

Solutions de pH intermédiaires.

Les résultats sont beaucoup plus complexes pour les solutions contenant H_3BO_3 seul et correspondant donc à un pH voisin de 3.

La courbe *a* de la figure 3 donne la quantité de H_2O_2 formée pour une irradiation ininterrompue de

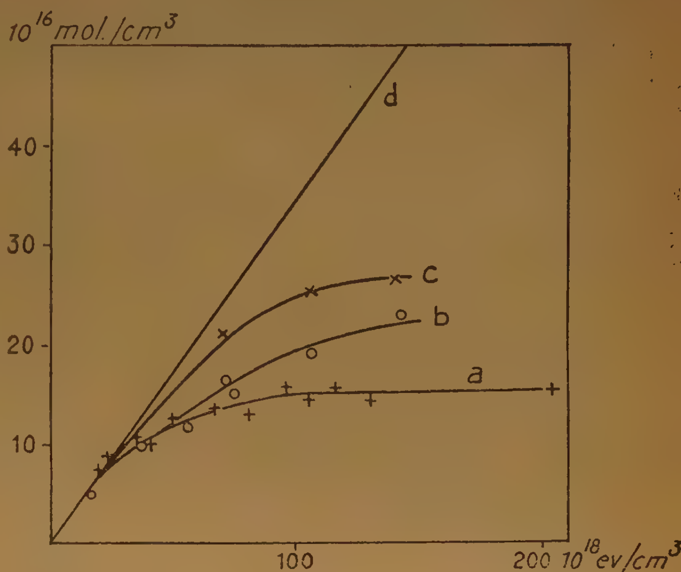


Fig. 3.
Variation de la formation de H_2O_2 avec la dose pour divers pH
a) 3 ; b) 4,9 ; c) 7,0 ; d) KBO_2

onze heures. On voit que cette quantité n'est plus proportionnelle à l'énergie absorbée : la courbe en fonction de cette énergie tend vers un palier correspondant à 15.10^{16} mol/cm³. Elle a comme tangente l'origine la droite obtenue à pH 10 et donne donc un rendement G = 0,35 pour les faibles doses. D'autre part, nous avons constaté que pour une énergie totale donnée, les résultats ne dépendaient pas, ici non plus, de la concentration en acide borique, du moins pour des énergies inférieures à celles qui donnent le palier. Pour des énergies plus grandes, il ne nous a pas été possible de faire varier fortement la concentration en acide borique par suite de sa solubilité limitée.

En faisant varier le temps d'irradiation, les courbes de l'eau oxygénée formée en fonction de la dose absorbée, présentent encore des paliers nettement formés pour des durées de 7 et 55 heures (fig. 4). Pour des temps courts, 25 minutes, 50 minutes et 3 heures 30 minutes, l'énergie n'est probablement pas suffisante pour que le palier soit atteint, mais il

semble d'après les courbes (fig. 5) que celui-ci commence à se dessiner. Pour les doses inférieures à celles des paliers, la quantité de H_2O_2 est toujours

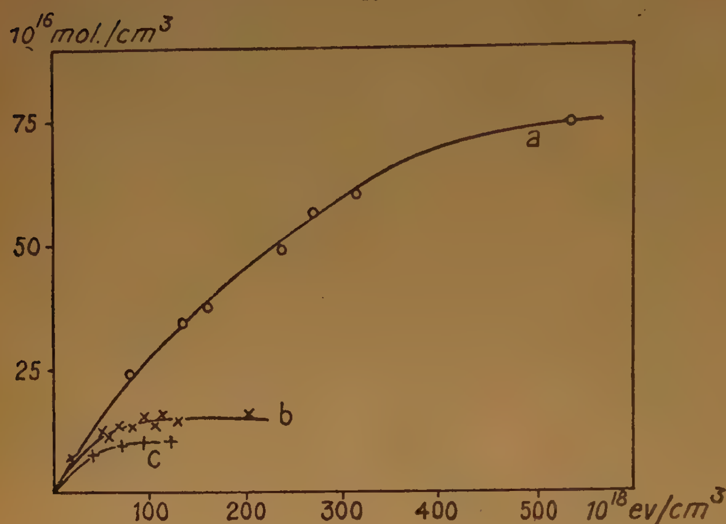


Fig. 4.
Irradiation de H_3BO_3 : a) 54 h. 45 min. ; b) 11 h. ; c) 7 h.

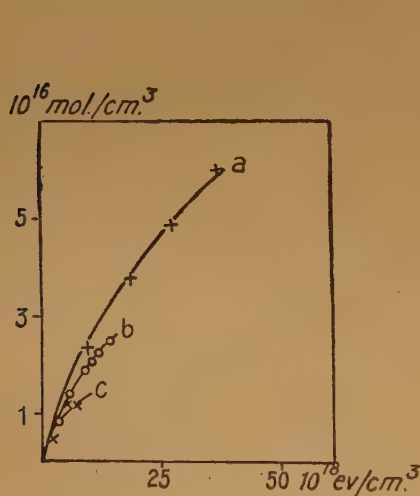


Fig. 5.
Irradiation de H_3BO_3 : a) 3 h. 30 min. ; b) 50 min. ; c) 25 min.

proportionnelle au temps d'irradiation (fig. 6). Cette proportionnalité est encore approximativement valable pour les paliers obtenus après de longues irradiations (7,11 et 55 h.), tandis que pour les courtes durées, les quantités qui correspondraient aux paliers sont supérieures à celles qu'on pourrait prévoir d'après la proportionnalité au temps.

L'ensemble des résultats obtenus pour les irradiations de longue durée (au-dessus de 10 heures) peut s'exprimer par la relation :

$$x = \frac{k\,I\,t}{1 + k'\,I} \qquad (9)$$

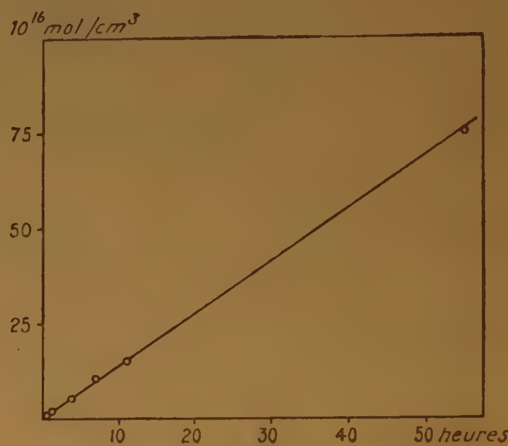


Fig. 6.
Influence du temps d'irradiation sur la formation de H_2O_2 (à 10^{19} ev/cm^3/h) en solution H_3BO_3.

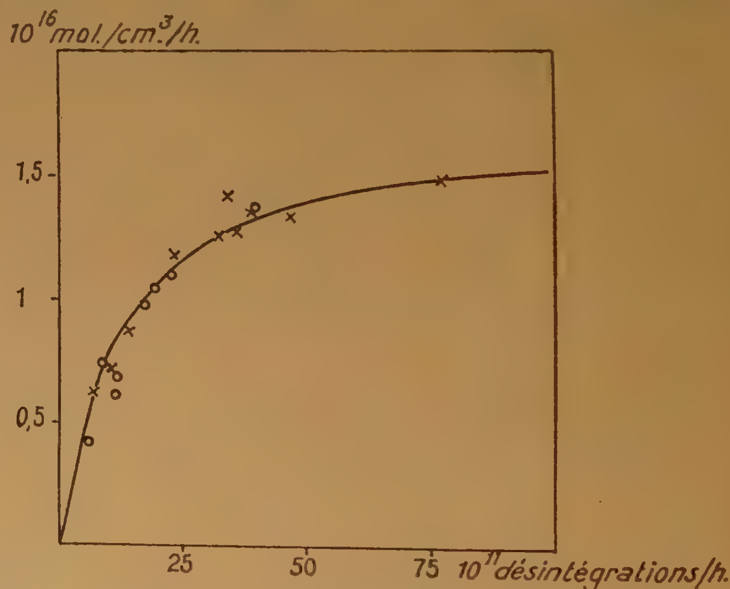


Fig. 7.
Comparaison des résultats expérimentaux obtenus après 55 h. (o) et 11 h. (x) avec l'équation (9) représentée par la courbe.

où x est la quantité d'eau oxygénée formée au temps t après une irradiation avec une intensité I (ev/cm^3/heure) ; k et k' sont des constantes. Cette équation est représentée par la courbe de la figure 7, si on

admet $k = 1,4.10^4$ et $k' = 0,82.10^{-12}$. On voit que les points correspondants aux durées d'irradiation de 11 et 55 heures se trouvent bien, dans les limites des erreurs expérimentales, sur la courbe. Pour des temps d'irradiations courts, les points expérimentaux se situent au-dessus de la courbe théorique.

Certains résultats anormaux obtenus après des irradiations pendant lesquelles il y avait eu accidentellement des interruptions nous ont fait soupçonner qu'une discontinuité dans l'irradiation pouvait avoir une influence sur le rendement. Nous avons alors entrepris des expériences spéciales en vue de vérifier cette possibilité. La réalisation a été assez difficile, car il n'a pas été commode, dans les conditions de fonctionnement de la pile, de reproduire exactement tous les facteurs d'une expérience à l'autre et d'interrompre sa marche au moment voulu et pour une durée voulue (*).

Il semble néanmoins qu'on puisse dégager des nombreuses expériences que nous avons effectuées les conclusions suivantes :

1) une interruption de quelques minutes ou de plusieurs heures au début des irradiations est sans effet sensible sur le rendement.

2) une interruption même courte vers la fin d'une irradiation par un fort flux neutronique fait augmenter considérablement la quantité de H_2O_2 formée. C'est ainsi qu'une irradiation de 12 heures avec 10 minutes d'interruption après la dixième heure a donné une quantité d'eau oxygénée de 34,9 au lieu de $16,10^{16}$ mol/cm³. Cette augmentation n'a cependant lieu que pour des doses pour lesquelles on aurait dû constater un palier ; en d'autres termes, l'effet des interruptions semble être une suppression de ce palier ou plus probablement un déplacement vers des énergies plus élevées (fig. 8).

(*) Nous sommes très reconnaissants au Personnel scientifique et technique des services intéressés de la pile Zoé, pour toutes le facilités qu'ils nous ont accordées afin de mener à bien ces expériences délicates.

Comme on pouvait supposer que cet effet soit en relation avec l'eau oxygénée déjà formée avant l'interruption, nous avons étudié l'influence de la présence initiale d'eau oxygénée à diverses concentrations sur le rendement de sa formation. L'équation (8) n'étant pas alors applicable à la correction de la décomposition par le rayonnement propre de la pile, nous l'avons remplacée par l'équation suivante obtenue par élimination de $\varphi(I_P)$ et $f(c, n)$ entre les équations (2), (5) et (7) :

$$\left(x_\alpha = x_1 - x_{01}\right) \frac{x_2}{x_{02}} \quad \frac{\ln \frac{x_{02}}{x_2}}{1 - \frac{x_2}{x_{02}}} \qquad (10)$$

Les essais entrepris dans ce but (tableau II) ont montré que l'influence de cette eau oxygénée initiale était nulle, c'est-à-dire que la quantité formée sous l'action des rayonnements $\alpha + {}^7Li$ en était indépendante.

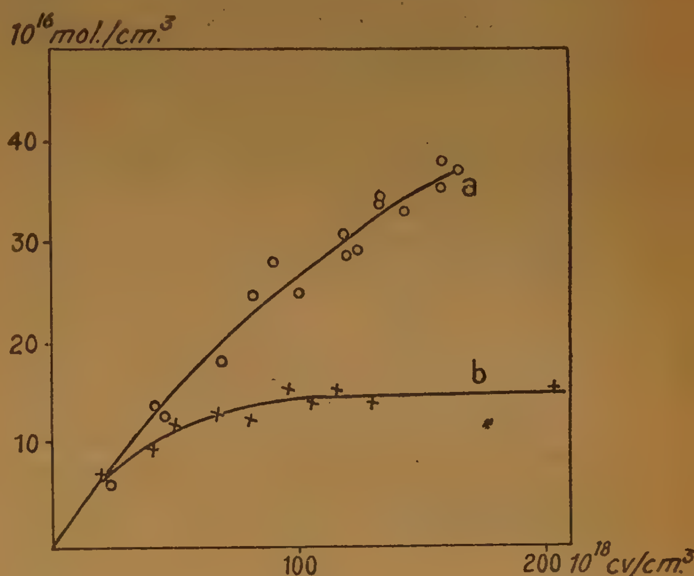


Fig. 8.
Formation de H_2O_2 dans les solutions de H_3BO_3 : a) avec interruption ; b) sans interruption.

TABLEAU II

IRRADIATIONS AVEC H_2O_2 INITIALE

t	H_3BO_3	Energie	H_2O_2 avant	H_2O_2 après	H_2O_2 corrigée d'après (10)
60 h.	0,48 M	$2,68.10^{18}$ ev/cm³	0	$51,2.10^{16}$ mol/cm³	57.10^{16} mol/cm³
»	»	»	16.10^{16} mol/cm³	64,8 »	57,8 »
»	0	»	36 »	28,8 »	
7 h.	0.48 M	$70,5.10^{18}$ ev/cm³	0	10,5 »	$10,5.10^{16}$ mol/cm³
»	»	»	21.10^{16} mol/cm³	31,1 »	10,1 »
»	0	—	48. »	46 »	

Enfin, les solutions de pH initial 4,9 et 7 irradiées pendant 11 heures ininterrompues présentent un comportement analogue à celui que nous avons observé pour des solutions de pH 3. Les quantités d'eau oxygénée pour une énergie donnée et les paliers croissent avec le pH, et les courbes correspondantes (fig. 3) se situent entre celle tracée pour pH 3 et la droite du borate (pH 8-10).

Discussion

Les résultats les plus importants de ces expériences peuvent se résumer ainsi :

a) Le rendement de H_2O_2 formé sous l'action du rayonnement α + ^7Li est diminué par rapport à celui qu'on connaît pour l'eau pure irradiée aux rayons α du radon (*). En solution fortement acide ou basique, il est proportionnel au temps et à l'intensité de l'irradiation.

b) La quantité formée aux pH intermédiaires s'exprime par l'équation :

$$x = \frac{k\,I\,t}{1 + k'I} \qquad (9)$$

(proportionnalité du temps, palier en fonction de I).

c) Elle est supérieure à la quantité donnée par cette relation :

1) pour des temps relativement courts et de grandes intensités (palier déplacé) ;
2) si une interruption a eu lieu vers la fin d'une irradiation longue et de grande intensité.

d) L'addition d'eau oxygénée à la solution avant l'irradiation est sans influence sur la valeur de x.

Ces faits montrent clairement que les composés boriques présents dans l'eau soumise à l'action des radiations corpusculaires contribuent aux réactions radiochimiques non seulement par la transformation nucléaire (n, α), mais qu'ils y prennent part chimiquement, bien que la variation de leur concentration (entre les limites indiquées) n'ait apparemment pas d'influence sur le rendement de formation de H_2O_2.

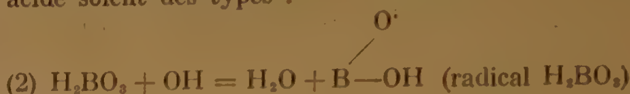
En supposant que les produits actifs de la radiolyse soient les radicaux libres OH et les atomes H (**) et d'après la nature chimique des borates, on ne peut guère penser que ceux-ci réagissent avec ces atomes, mais on admettra qu'ils forment, avec les radicaux OH ou avec d'autres dérivés oxygénés de l'eau, des perborates dont la stabilité varierait avec les conditions du milieu.

Comme dans le cas du radon, nous considérerons que le processus primaire de formation de l'eau oxygénée est :

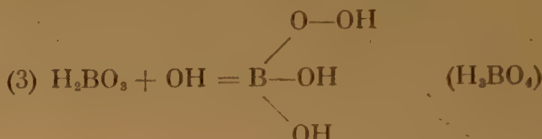


$$(1) \qquad OH + OH \rightarrow H_2O_2.$$

S'il est difficile de se prononcer sur la nature exacte des autres réactions et sur le rôle éventuel de H_2, compétiteur pour les OH, on peut néanmoins supposer que les processus principaux en milieu acide soient des types :



$$(2) \quad H_2BO_3 + OH = H_2O + B{\overset{\displaystyle O^{\cdot}}{\diagup}}\!\!{\underset{\displaystyle OH}{\diagdown}}\!-OH \quad (\text{radical } H_2BO_3)$$



$$(3) \quad H_2BO_3 + OH = B(O{-}OH)(OH)(OH) \quad (H_3BO_4)$$



$$(4) \quad H_3BO_4 + H_2O_2 = H_3BO_3 + H_2O + O_2$$



$$(5) \quad H_3BO_4 + OH = H_2BO_3 + H_2O + O^{\cdot}$$



$$(6) \quad H_2BO_3 + H_2O_2 = H_3BO_3 + HO_2.$$



$$(7) \quad H_2BO_3 + H_3BO_4 + H_2O = 2\,H_3BO_3 + HO_2$$



$$(8) \quad H_3BO_3 + HO_2 = H_3BO_4 + OH$$



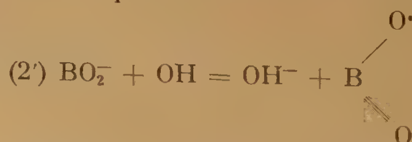
$$(9) \quad H_2BO_3 + H_2BO_3 + H_2O = 2\,H_3BO_3 + O$$



$$(10) \quad H_3BO_4 + H_3BO_4 = 2\,H_3BO_3 + O_2 \qquad \text{etc.}$$

L'acide perborique H_3BO_4 est connu par ses sels qui se forment en solution alcaline par addition de H_2O_2 aux borates. On peut admettre qu'il se forme également en solution acide sous l'action des radicaux libres selon les réactions indiquées, pour être rapidement décomposé. Comme résultat, les OH se transformraient en O_2 et H_2O au lieu de donner H_2O_2 selon (1) et le rendement de celle-ci serait diminué.

En solution basique, bien que le perborate BO_3^- y soit stable, les réactions correspondantes à (2) et (5) et qui se produisent ici par simple transfert électronique :



$$(2') \quad BO_2^- + OH = OH^- + B(O^{\cdot})(O)$$



$$(5') \quad BO_3^- + OH = OH^- + BO_2^{\cdot} + O$$

(*) La substitution partielle des noyaux ^7Li aux particules ^4He, dont la masse est plus petite, a pour conséquence une augmentation de la densité d'ionisation le long des trajectoires et devrait donc conduire à une formation accrue de H_2O_2 (à énergie absorbée égale). La présence d'acide borique fait d'ailleurs diminuer aussi ce rendement dans les solutions irradiées par les rayons α de Rn[2].

(**) On admet généralement que les OH et H sont les produits radiolytiques *primaires* de l'eau. Toutefois, l'un de nous a suggéré récemment avec M. Magat (6) que la décomposition de l'eau par les radiations ionisantes donne directement H_2 et OH. Les atomes H se formeraient dans la réaction secondaire $H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$, lorsque les conditions de compétition sont favorables.

acquièrent sans doute une importance accrue, de sorte que la décomposition de BO_2^- selon des réactions analogues à (6), (7) et (9) conduit à une baisse de rendement de (H_2O_2 + perborate) encore plus importante qu'en milieu acide.

Quant aux particularités observées aux pH intermédiaires (existence de paliers, effets des interruptions, différences entre les temps courts et longs), elles indiqueraient qu'il s'établit ici *lentement* sous l'action du rayonnement un état de régime impliquant des relations quasi-stationnaires entre les divers produits intermédiaires instables. L'interruption de l'irradiation annulerait *instantanément* les réactions auxquelles participent les radicaux OH primaires et amènerait les autres produits instables H_2BO_3, H_3BO_4, HO_2^- à se détruire mutuellement selon les réactions indiquées, de sorte qu'à la reprise de l'irradiation, l'établissement du régime demanderait un nouveau délai, ce qui correspondrait à un rendement plus élevé.

Si on essaie cependant d'appliquer ces remarques à une interprétation quantitative des résultats, on se heurte à des difficultés qu'il nous paraît impossible de résoudre d'une façon satisfaisante avec les seules données en notre possession. En particulier, l'utilisation de la méthode habituelle de l'état stationnaire conduit à des équations cinétiques qui n'expriment pas les vitesses mesurées en fonction de la concentration et de l'intensité, et ceci quelles que puissent être les suppositions faites sur l'importance relative des divers processus élémentaires. La difficulté d'application des procédés cinétiques habituels se manifeste d'ailleurs par le fait que la vitesse de formation est indépendante de la quantité de H_2O_2 initialement présente dans la solution (ajoutée intentionnellement ou formée au cours d'une irradiation suffisamment longue et suivie d'une interruption).

La dernière observation fait penser que la formation de H_2O_2 n'est pas déterminée par la concentration *moyenne au sein de la solution*, mais par la concentration *locale* de ce produit au voisinage immédiat des trajectoires d'ionisation.

Cette supposition implique la condition que les réactions avec participation de H_2O_2 aient effectivement lieu surtout le long des trajectoires. Nous avons vu qu'il en était ainsi pour la formation de ce composé (réaction 1). Il est plausible d'admettre de plus que parmi les diverses réactions qui conduisent à la destruction partielle de H_2O_2, ce serait le processus (6) de loin le plus important. Il est en effet probable que le radical H_2BO_3, formé dans la réaction (2) sous l'action des OH dans les trajectoires, soit très instable et qu'avant de diffuser, il soit détruit pratiquement en totalité par l'eau oxygénée localement présente. On admettra, par contre, que l'acide perborique H_3BO_4, bien que peu stable dans le milieu considéré, peut échapper partiellement des trajectoires et s'accumuler jusqu'à ce que la vitesse globale de sa destruction devienne égale à la vitesse de sa formation ; un état de régime serait alors atteint.

A l'aide de ces considérations et de quelques simplifications sur lesquelles nous n'insisterons pas, on peut bien aboutir à une équation du type (9). Nous pensons cependant que ces tentatives dans le cas présent sont encore prématurées et qu'il est nécessaire d'accumuler d'abord d'autres données expérimentales et d'élaborer des équations cinétiques appropriées pour les conditions non stationnaires. Nous nous proposons notamment de compléter ces recherches par l'examen de l'influence de divers composés dissous, y compris de l'oxygène, et par l'analyse des produits gazeux formés au cours des irradiations.

Notre étude comporte toutefois, dès maintenant, plusieurs enseignements pratiques. BONET-MAURY et M[lle] DEYSINE ont suggéré ([3]) d'utiliser la formation de l'eau oxygénée par la réaction ^{10}B (n, α) ^7Li pour la dosimétrie neutronique dans la pile. Nos expériences montrent les conditions minima auxquelles de telles mesures doivent satisfaire :

1) corriger les résultats pour l'action du rayonnement propre de la pile ;

2) opérer en solution nettement acide, ou mieux encore aux pH supérieurs à 8, milieu dans lequel la grande solubilité de KBO_2 permet la réalisation de fortes intensités de rayons α ;

3) éviter la présence de corps étrangers qui peuvent modifier le rendement, même si apparemment ils ne prennent pas part aux réactions. L'importance primordiale de cette conclusion deviendra encore plus évidente dans la partie II de ce travail.

Des remarques analogues sont valables pour l'utilisation de la réaction nucléaire B + n comme source de rayons α. Si on se propose de connaître le comportement radiochimique d'un composé donné dans divers milieux, notamment à divers pH, les résultats obtenus ne pourraient être correctement interprêtés que si on connaît la part qu'on doit attribuer aux composés du bore dans les compétitions, éventuellement variables avec les conditions du milieu. De plus, l'influence de ces composés sur les réactions d'un corps n'est pas nécessairement la même que celle qu'ils peuvent avoir dans les réactions d'un autre.

BIBLIOGRAPHIE

(1) DALE, DAVIES et GILBERT. — *Biochem. J.*, **45** (1949), 543.
(2) PUCHEAULT et LEFORT. — *J. Chim. Phys.*, **48** (1951), 108.
(3) BONET-MAURY et DEYSINE. — *C. R.*, **232** (1951), 1101.
(4) GILBERT. — *Proc. Cambr. Philos. Soc.*, **44** (1948), 447.
(5) BONET-MAURY et LEFORT. — *J. Chim. Phys.*, **47** (1950), 179 ; LEFORT, *ibid.*, **48** (1951), 339.
(6) HAISSINSKY et MAGAT. — *C. R.*, **233** (1951), 954.

RÉACTIONS RADIOCHIMIQUES DANS LES RÉACTEURS NUCLÉAIRES

II. — Influence des électrolytes sur la formation et la décomposition de l'eau oxygénée

par M. HAISSINSKY et J. PUCHEAULT

Manuscrit reçu le 20-3-52

SOMMAIRE

On a étudié la formation et la décomposition de l'eau oxygénée par le rayonnement propre de la pile de CHATILLON et par les rayonnements ^3H, ^4He et ^7Li produits dans les processus nucléaires (Li, n) et (B, n). On a révélé des effets notables de divers électrolytes, effets qui varient avec la nature de ceux-ci, avec la concentration et avec le pH. Ils ont été confirmés en partie par des expériences d'irradiation avec les rayons α du radon. On a enfin étudié la réduction du sulfate cérique par le rayonnement ^4He + ^7Li en solution borique.

Dans la partie I de ce travail (1), il a été montré que l'acide borique utilisé comme source de rayons α dans le processus nucléaire $^{10}B(n, \alpha)^7Li$ a une influence *chimique* considérable sur la formation de H_2O_2 et que cette influence dépend du pH des solutions irradiées. Aux pH intermédiaires (de 3 à 7), la réaction de formation présente des particularités cinétiques apparemment d'une grande complexité et dont l'interprétation s'est avérée difficile. Il nous a alors paru nécessaire, d'une part, de voir si on ne pouvait pas obtenir dans la pile (Zoé) des rayons α dans des conditions chimiques plus simples par irradiation neutronique de corps qui, *a priori*, semblent présenter une inertie radiochimique encore supérieure à H_3BO_3 et d'examiner, d'autre part, les effets éventuels d'autres électrolytes sur les rendements de formation de H_2O_2.

Dans le premier but, nous avons pensé à la réaction nucléaire $^6Li + n = {}^4He + {}^3H$. La section efficace, rapportée au mélange isotopique (^7Li et ^6Li), est dans ce cas 70.10^{-24} cm², bien plus faible que celle du bore (703.10^{-24} cm²), mais l'énergie de la réaction est 4,56 MeV et, de plus, les solubilités des sels de Li, notamment du sulfate et du perchlorate, sont bien plus grandes que celle de H_3BO_3. On peut, par conséquent, facilement atteindre des doses aussi élevées que dans le cas du bore.

Nous allons cependant voir que les conditions de formation de l'eau oxygénée par irradiation de solutions contenant des sels de lithium sont au moins aussi complexes que dans le cas des solutions boriques. Les difficultés proviennent ici, en particulier, du fait que la décomposition de H_2O_2 par le rayonnement propre de la pile (neutrons, protons, électrons et photons d'origine diverse et très difficilement contrôlable), en présence de sels neutres tels que Li_2SO_4 ou $MgSO_4$, est très importante. Elle se prête mal à une étude quantitative, d'une part, par suite des incertitudes de dosimétrie, notamment du rayonnement γ, d'autre part parce qu'elle se superpose dans certaines conditions du milieu, à une décomposition spontanée qui se produit même sans irradiation. Il en résulte que la correction, indiquée dans la partie I pour tenir compte de la décomposition par le rayonnement propre, est difficilement applicable en présence de sels de Li. En effet, elle n'est valable que si la quantité de H_2O_2 formée est proportionnelle au temps et que si la concentration du corps dissous n'intervient pas ou intervient peu, dans la décomposition.

Par conséquent, certaines de nos mesures ne se rapportent pas aux effets des rayons α seuls, mais à l'action globale de tous les rayonnements. Ces incertitudes aggravées, peut-être, parfois par des difficultés techniques qui ont apparu plus clairement au cours de cette étude elle-même, rendent prématurée toute tentative sérieuse d'interprétation. Nous pensons néanmoins que ces résultats préliminaires méritent d'être signalés dès maintenant en raison de plusieurs faits importants qui s'en dégagent nettement et qui, s'ils sont ignorés, sont susceptibles de fausser parfois la signification des expériences radiochimiques ou radiobiologiques réalisées dans les réacteurs nucléaires.

Certaines de nos conclusions sur les effets des électrolytes sont d'ailleurs confirmées par des expériences spéciales effectuées à l'aide des rayons α du radon. Notre étude enfin comprend la réduction de sels cériques par les rayons α issus de la réaction (B, n) en solution sulfurique.

Les techniques expérimentales ont été décrites dans la partie I. Rappelons que les solutions irradiées se trouvaient dans des capsules en plexiglas placées dans une cartouche métallique. Pour rendre les mesures aussi comparables et aussi intelligibles que possible, nous avons généralement placé dans la même cartouche des solutions variant autant que possible par la concentration d'un seul des constituants (Li^+, ClO_4^-, H^+, etc.). L'intensité et la composition du rayonnement propre sont, en effet, dans ces conditions sensiblement les mêmes pour les diverses solutions se trouvant dans le même « trou » de la pile. Le nombre maximum des capsules dans une cartouche étant 5, dont une est souvent utilisée pour la solution-témoin, la plupart des résultats qui vont suivre sont, par conséquent, donnés par groupes de quatre ou cinq. Nous avons amélioré le procédé cérimétrique du dosage de façon à pouvoir déterminer des concentrations d'eau oxygénée aussi faibles que $0{,}4.10^{16}$ mol/cm³ (*).

II. — *Formation et décomposition de H_2O_2 par le rayonnement propre de la pile.*

Comme P. Bonet-Maury et Mlle Deysine l'ont déjà observé ([2]), la formation de H_2O_2 dans l'eau pure sous l'action du rayonnement propre de la pile est très faible. Les quantités formées après irradiation d'une nuit (10 à 12 heures) sont de 0,4 à 2,5 10^{16} mol/cm³ (0,22 à 1,48 γ/cm³). Après 51 heures d'irradiation nous avons observé la formation de quantités allant jusqu'à $6{,}5.10^{16}$ mol/cm³. Les résultats ne sont malheureusement pas reproductibles, car ils dépendent de variables qui sont difficiles à contrôler telles que la répartition des rayonnements dans le réacteur. Le degré de pureté de l'eau employée les affecte très probablement aussi. D'autre part, les solutions neutres de H_2O_2 sont décomposées partiellement par le rayonnement propre. Cette décomposition peut être *presque* totale si la concentration initiale est suffisamment petite. Toutefois, nous n'avons jamais observé une décomposition totale, et on peut supposer que l'on tende vers une limite de concentration très faible, vers un état «d'équilibre» qu'on peut réaliser soit par décomposition, soit par formation; pour la pile de Chatillon fonctionnant à 5 kW environ, cet état serait de l'ordre de 10^{16} mol/cm³ (après une dizaine d'heures d'irradiation). Il semble cependant que cet « équilibre » se déplace lorsque la durée d'irradiation augmente considérablement.

En solution acide, H_2SO_4 ou $HClO_4$, la formation de H_2O_2 est généralement beaucoup plus importante que dans l'eau pure, mais l'irrégularité des résultats ne nous a pas permis de préciser la variation de cette formation avec la concentration. Il semble que $HClO_4$ y est plus favorable que H_2SO_4. Dans les deux cas, nous avons pu détecter jusqu'à 15.10^{16} mol/cm³ pour des temps d'irradiation de 51 heures. Par contre, la décomposition de H_2O_2 initialement présente, relativement faible en milieu acide, est généralement plus importante dans H_2SO_4 que dans $HClO_4$. Dans les solutions de ce dernier acide, la décomposition mesurée est même quelquefois plus faible que celle qui a lieu dans une solution témoin non irradiée, comme le montre le tableau suivant pour une irradiation de 10 heures avec un flux neutronique $n = 1{,}75\ 10^{13}$ neutrons/heure/cm².

TABLEAU I

$HClO_4$	H_2O_2 (en 10^{16} mol/cm³)		
M	initiale	témoin après 10 heures	irradiée après 10 heures
0	44,4	35,6	33,6
0,64	44,8	41,8	44,4
0,85	44,8	40,8	40,0
1,06	44,4	40,8	44,4

Dans la partie I, nous avons déjà donné un exemple de décomposition en milieu sulfurique 0,8 N après irradiation de 11 heures. Le tableau II reproduit les mesures effectuées après 50 heures d'irradiation avec $n = 10^{13}$ neutrons/heure/cm² (*).

TABLEAU II

H_2O_2 initiale (en 10^{16} mol/cm³)	H_2O_2 après irradiation (en 10^{16} mol/cm³)
19,5	16,8
29,2	25,2
46,5	38,8
59	49
74	61

(*) Nous exprimerons habituellement les concentrations par le nombre de molécules/cm³ ; 10^{16} mol/cm³ = 0,56 γ de H_2O_2 et 1 γ = $1{,}78.10^{16}$ molécules/cm³.

(*) Toutefois, dans une série d'irradiations, pendant 50 h, de solutions contenant 20.10^{16} mol/cm³, nous n'avons pas observé de décomposition, mais une formation, sans que nous puissions dire si ce résultat est dû à des conditions particulières dans lesquelles se sont trouvées les solutions dans la pile, ou à la présence accidentelle d'une impureté défavorable à la décomposition.

Ne pouvant pas examiner les effets du rayonnement propre en présence de sels de Li, puisque ces effets se superposent à ceux qui sont provoqués par les rayons corpusculaires provenant de la désintégration de ^{6}Li, nous avons étudié le comportement des solutions de $MgSO_4$ et $Mg(ClO_4)_2$, acides ou neutres. Cette étude s'est avérée difficile par suite de la rapide décomposition spontanée de H_2O_2 en présence de quantités de Mg^{++} supérieures à 0,1 M. On peut toutefois affirmer que la décomposition sous l'action du rayonnement en présence de $MgSO_4$ en solution neutre est plus rapide que dans l'eau pure et pratiquement totale (à 10^{16} mol/cm³ près) ; elle est plus faible en milieu acide (H_2SO_4 0,8 N). Corrélativement avec ce résultat, la formation de H_2O_2 dans les solutions initialement exemptes de ce produit, est plus faible que dans l'eau pure ou que dans H_2SO_4 0,8 N. Les effets de décomposition sont moins prononcés dans les solutions de $Mg(ClO_4)_2$ et croissent avec la concentration du sel.

Après une irradiation de 50 heures, nous n'avons observé aucune formation de H_2O_2 dans les solutions de HNO_3 0,1 ou 0,7 N. Le tableau III, se référant à une irradiation de 10 heures (flux neutronique $1,44.10^{13}$ n/heures/cm²), montre que la décomposition dans ce milieu est légèrement supérieure à celle observée dans l'eau. Dans les solutions phosphoriques (H_3PO_4 de 0,1 à 0,5 M), les quantités formées sont du même ordre que dans l'eau pure ; la décomposition dans ce milieu (à pH 3) est plus forte (voir tableau III).

TABLEAU III

HNO_3	H_2O_2 (en 10^{16} mol/cm³)		H_2NaPO_4 (pH_3)	H_2O_2 (en 10^{16} mol/cm³)	
M	initiale	apr. irrad.	M	initiale	apr. irrad.
0	37,8	36	0	31,6	21,4
0,32	40,4	37	0,64	40	24
0,64	41,4	36	1,28	39,2	24,8
0,86	40,8	35,8	1,92	39,2	20,8
1,07	40,6	36,2	2,56	39,6	19,2

III. — *Formation de H_2O_2 par le rayonnement ^{4}He + ^{3}H produit dans le processus nucléaire ^{6}Li (n, α)^{3}H.*

Les résultats qui viennent d'être exposés montrent les difficultés qu'on rencontre lorsqu'on essaie de discerner les effets dus au rayonnement propre de la pile de ceux produits par le rayonnement corpusculaire qu'on obtient par irradiation neutronique des composés d'un élément tel que le lithium. Il est évident que la correction que nous avons utilisée pour la formation de H_2O_2 en solution borique est ici sans grande signification. Nous avons pensé remédier à cet inconvénient en plaçant une capsule avec une solution de H_2O_2 + K_2SO_4 dans la même cartouche que les solutions de Li_2SO_4 et en mesurant la décomposition produite. Mais comme il nous a été difficile, pour les raisons déjà indiquées, d'établir la loi exacte de la variation de la décomposition avec la concentration de K_2SO_4 et avec celle de H_2O_2, même cette correction n'est qu'illusoire.

Nous pouvons par conséquent indiquer seulement les résultats bruts obtenus en mesurant les quantités de H_2O_2 formées sous l'action du rayonnement total (^{4}He, ^{3}H, neutrons, électrons, rayons γ) dans les solutions contenant Li_2SO_4 de concentration variable. Le tableau IV contient un certain nombre de résultats se rapportant aux solutions neutres.

TABLEAU IV

Li_2SO_4 M	Temps d'irradiation	Energie (en 10^{18} ev/cm³) du rayonn. ^{4}He + ^{3}H	H_2O_2 (en 10^{16} mol/cm³)
0,2	12 h.	6,1	0,6
0,3		9,7	1,7
0,4		12,2	3,15
2		61	6,05
0,5	9 h. 30	27,8	5,8
1,0		55,4	6,6
1,5		83	6,6
2,0		111	6,3
0,12	37 h.	19,3	1,5
0,25		38,7	6,8
0,37		58	9,8
0,50		77,5	10,7
0,5	37 h.	97	11,3
1,0		194	13,1
1,53		292	13,1
2,0		388	12,8

D'après ces valeurs, la quantité de H_2O_2 formée pour un temps donné, croît avec la concentration du lithium, c'est-à-dire avec la dose, et tend ensuite vers un palier, résultat analogue à celui que nous

avons déjà vu pour les solutions boriques aux pH intermédiaires. On ne peut cependant pas affirmer que l'origine du phénomène est la même dans les deux cas, étant donné qu'ici l'augmentation de la concentration du sel, en même temps qu'elle fait augmenter la dose absorbée, accélère probablement la réaction chimique inverse, la décomposition de H_2O_2 (voir plus loin les expériences avec le radon). On peut évaluer, pour les très faibles concentrations du sel, le rendement exprimé en unités G (nombre de molécules formées par 100 eV) à 0,2 environ. Il est beaucoup plus grand pour les mêmes concentrations en solution acide (H_2SO_4 0,8 N) de Li_2SO_4. Cependant dans ce cas, comme le montre le tableau V, l'augmentation de la concentration du sel produit une forte diminution de la quantité formée, bien que la dose augmente en même temps.

TABLEAU V

H_2SO_4 0,8, Li_2SO_4 M	Temps d'irradiation	Energie en 10^{18} ev/cm^3 du rayonn. $^4He + ^3H$	H_2O_2 (en 10^{16} mol/cm^3)
0,019	12 h. 30	1,2	7,7
0,038		2,4	11,6
0,075		3,6	9,7
0,115		7,3	11,6
0,06	9 h. 30	3,3	14,1
0,12		7,5	11,4
0,18		9,8	11,4
0,24		13	11,8
0,49	12 h.	39	13,5
0,89		78	8,1
1,47		117,5	5,2
1,95		155	3,75
0,12	37 h.	18,8	10,7
0,24		23,7	15,4
0,36		35,5	12,2
0,48		47,5	7
0,48	37 h.	93	9,25
0,96		186	6,25
1,44		278	5,4
1,93		371	3,9

TABLEAU VI

$MgSO_4$ M	H_2O_2 (en 10^{16} mol/cm^3)
0	11,4
0,248	5,77
0,496	1,72
0,744	1,44

TABLEAU VII

Li_2SO_4 M	H_2O_2 initiale (en 10^{16} mol/cm^3)	H_2O_2 après irradiation
1	0	6,3
—	6,6	4,5
—	15,3	6
—	22,5	5,6

Ce comportement est très différent de celui qu'on observe avec les solutions boriques, où en présence de H_2SO_4 0,8 N, les quantités formées sont proportionnelles à la dose. La diminution du rendement dans notre cas peut d'ailleurs être réalisée en ajoutant des quantités croissantes de $MgSO_4$ à une quantité constante de Li_2SO_4, comme on le voit d'après le tableau VI se rapportant à une concentration 0,2 M de Li_2SO_4 en milieu H_2SO_4 0,8 M pour un temps d'irradiation de 9 heures 30 minutes.

TABLEAU VIII

LiOH M	Li_2SO_4 M	Temps d'irradiation	Energie (en 10^{18} ev/cm^3) de $^4He + ^3H$	H_2O_2 (en 10^{16} mol/cm^3)
0,1	0,35		35,5	16,2
	0,70	12 h.	66,7	19,2
	1,05		98	20,6
0,1	0,35		22,2	11,4
	0,70	12 h.	41,6	13,4
	1,05		61	16,2
0,001	0,35		34,5	27
	0,70	12 h.	69	29,8
	1,05		103,5	27,8
0,001	0,35		23	17,2
	0,70	12 h.	46	20
	1,05		69	19,6

Une autre différence entre les solutions boriques et celles de Li_2SO_4 est donnée par le fait que l'eau oxygénée initialement présente semble ne pas être décomposée par les rayons α provenant du bore,

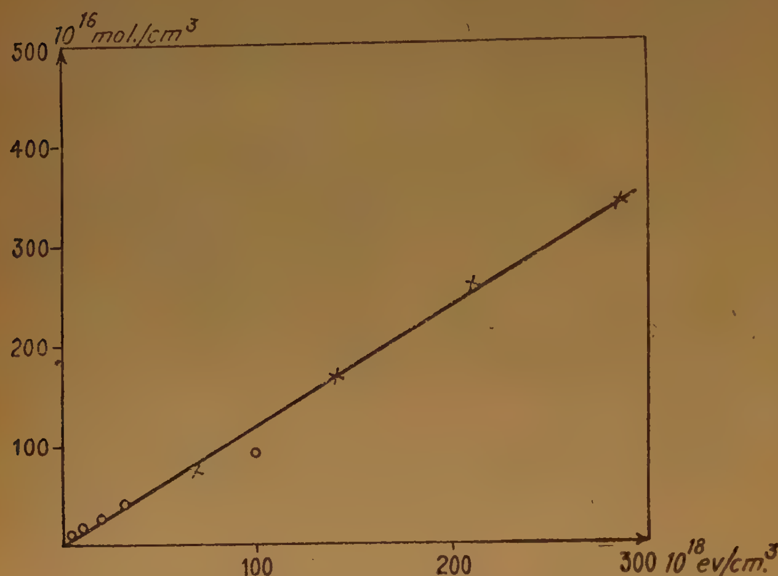


Fig. 1. — Formation de H_2O_2 en solution neutre de $LiClO_4$
○ 10 h. 15 ; × 38 h.

tandis que dans les solutions neutres de Li_2SO_4 irradiées à la pile, elle se décompose en tendant approximativement vers la même concentration. Le tableau VII se rapporte à des solutions de Li_2SO_4 M irradiées pendant 9 heures 30 minutes.

Enfin, la formation de H_2O_2 en solution alcaline de KBO_2 est proportionnelle à la teneur en bore (c'est-à-dire à la dose), tandis qu'elle semble encore tendre vers une valeur limite dans les solutions de Li_2SO_4 + LiOH (tableau VIII).

Les résultats sont relativement plus simples avec les solutions de $LiClO_4$. Comme nous l'avons déjà vu, l'effet du rayonnement propre de la pile en présence des perchlorates est faible et permet d'appliquer la correction pour la décomposition. En milieu neutre, la quantité formée est proportionnelle au temps et à l'intensité, donc à la dose totale (fig. 1). Le rendement G est voisin de 1. Les quantités formées sont beaucoup plus grandes en solution acide ($HClO_4$ 0,7 N) où nous avons observé, après une irradiation de 38 heures, des rendements initiaux (en fonction de la dose totale) de l'ordre de 2 à 2,5, mais avec l'augmentation de la concentration de $LiClO_4$, elles tendent vers une valeur limite.

IV. — *Influence d'électrolytes « inertes ».*

Ayant ainsi constaté l'effet stabilisant de l'ion ClO_4^- sur la formation de l'eau oxygénée, il nous a paru intéressant de voir si le même effet a lieu lors de l'irradiation des solutions boriques. La courbe de la figure 2 montre qu'il en est bien ainsi. Elle se réfère à des solutions de H_3BO_3 dont la concentration a varié entre 0,14 et 0,58 M, additionnées de 0,1 mg de $HClO_4$ par cm³ (N/1000). Leur pH était compris entre 2,5 et 2,2. Elles ont été irradiées pendant 10 heures. En l'absence de ClO_4^-, la quantité maximum de H_2O_2 formée aurait été de 15.10^{16} mol/cm³ environ (partie I). En présence de cette faible quantité de $HClO_4$, le palier semble se déplacer et on atteint 77.10^{16} mol/cm³. Le rendement initial est : G = 0,8 au lieu de 0,35. En solution de $HClO_4$ 0,7 N, les quantités de H_2O_2 formées sont encore plus élevées et nous avons obtenu des rendements supérieurs à 1,2.

L'addition de $MgSO_4$ diminue le rendement des solutions boriques en la présence et surtout en l'absence de H_2SO_4. Par contre, les quantités formées de H_2O_2 en solution borique à *pH* 3,3 semblent augmenter par addition de $Mg(ClO_4)_2$ (compte tenu de la décomposition d'une solution témoin), tandis qu'elles diminuent dans les solutions *neutres* de $LiClO_4$.

Enfin, en irradiant les solutions de H_3BO_3 de 0,13 à 0,6 M en présence de HNO_3 0,7 N, nous n'avons observé aucune formation de H_2O_2, même pour des doses allant jusqu'à 100.10^{18} ev/cm³. La décomposition d'une solution témoin de 40.10^{16} mol H_2O_2/cm³ et HNO_3 0,7 N (sans H_3BO_3) par le rayonnement propre de la pile n'a été que de 25 % pendant la même durée d'irradiation. Le tableau IX montre, enfin, l'influence des quantités croissantes de NaH_2PO_4 sur la formation de H_2O_2 (non corrigées pour la décom-

TABLEAU IX

NaH_2PO_4 M	H_2O_2 (en 10^{16} mol/cm³)	NaH_2PO_4 M	H_2O_2 (en 10^{16} mol/cm³)
0,48	34,6	0,61	42
0,96	29	1,22	37,5
1,36	23	1,71	24,5
1,74	20,6	2,05	16,4

position par le rayonnement propre) dans une solution de H_3BO_3 0,5 M à pH 3 irradiée pendant 12 heures.

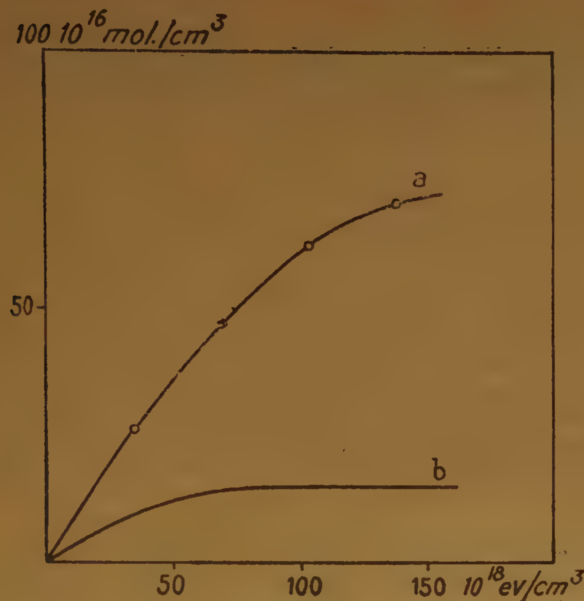


Fig. 2.

a) Formation de H_2O_2 en solution de H_3BO_3 + $HClO_4$ N/1000
b) » » » de HBO_3 sans $HClO_4$.

Etant donné que les effets du rayonnement propre se superposent dans les expériences à ceux que nous nous sommes proposés d'étudier, nous avons voulu confirmer cette conclusion en mesurant les quantités d'eau oxygénée qui se forment par les rayons α du radon en présence de certains électrolytes. Le tableau suivant résume les résultats obtenus dont la signification apparaît si on se rappelle que le rendement qui avait été mesuré par BONÈT-MAURY et LEFORT [3] pour la formation de l'eau oxygénée dans l'eau pure ou dans H_2SO_4 0,8 N sous l'action de ces rayons α est, en unités G, voisin de 0,9. Nous avons employé la même technique expérimentale que ces auteurs.

Ces valeurs montrent de nouveau que l'ion ClO_4^- favorise en solution acide la formation de H_2O_2 par les rayons α, tandis qu'il est sans grand effet en milieu neutre. Par contre, la présence de Li_2SO_4 fait fortement diminuer le rendement tant en solution acide que neutre.

V. — *Réduction des sels cériques.*

Enfin, il nous a paru intéressant d'examiner les effets des rayons corpusculaires provenant de la réaction B(n, α)Li sur les solutions cériques dont la réduction par les rayons α de Rn et les rayons X a

TABLEAU X

Electrolyte		Temps d'irradiation	μ-curies de Rn détruits	Energie (en 10^{18} év/cm³)	H_2O_2 (en 10^{16} mol/cm³)	G
$HClO_4$	0,1 N ...	15 h. 30 min.	595	202	227	1,12
	0,7 N ...	15 h. 45	770	261	375	1,44
	2 N ...	15 h. 45	490	167	256	1,53
$LiClO_4$	0,7 M....	15 h. 30	480	162	128,5	0,80
H_2SO_4 + Li_2SO_4	0,8 N ... 0,9 M....	15 h. 15	529	178,5	31	0,17
H_2SO_4 + Li_2SO_4	0,8 N ... 1,9 M....	15 h. 20	530	179	7,75	0,043
Li_2SO_4	0,9 M....	15 h. 30	488	165,5	17	0,10
Li_2SO_4	1,9 M....	15 h. 30	423	144	17	0,118

Les valeurs sont toujours plus élevées que celle du palier qu'on aurait obtenu en l'absence de phosphate. On voit de plus que les rendements diminuent avec l'augmentation de la concentration du phosphate.

L'ensemble de ces résultats montre clairement que la formation de H_2O_2 par les rayonnements corpusculaires ^3H, ^4He, ^7Li dépend fortement de la nature et de la concentration des électrolytes présents dans la solution.

été étudiée précédemment [4]. Les solutions irradiées avaient pratiquement la même concentration de $Ce(SO_4)_2$ (8, 5. 10^{-3} M) et la même acidité (H_2SO_4 0,8 N). Leur teneur en acide borique a varié entre 2 et 54.10^{-2} M, afin d'obtenir une large variation de l'intensité du rayonnement. En faisant encore varier le flux neutronique, il a été possible de mesurer les quantités réduites en fonction de la dose entre 6 et 144.10^{18} ev par cm³.

A chaque cartouche contenant une série de solutions de bore + cérium, on a ajouté une capsule avec une solution ayant la même concentration en Ce ^{IV} et la même acidité, mais exempte de bore. On a tenu compte de la réduction mesurée pour cette solution dans le dosage des autres solutions (*). Le dosage a été effectué en déterminant le cérium tétravalent restant par une solution titrée de sel de Mohr, en présence d'orthophénanthroline ferreuse.

La figure 3 montre que la réduction est proportionnelle à la dose, bien qu'une légère diminution du rendement aux intensités supérieures à 100.10^{18} ev/cm³ ne soit pas exclue, d'après la droite obtenue. La pente de celle-ci correspond à un rendement G = 2,0. Dans le cas des rayons α de Rn, on a trouvé G = 3,5.

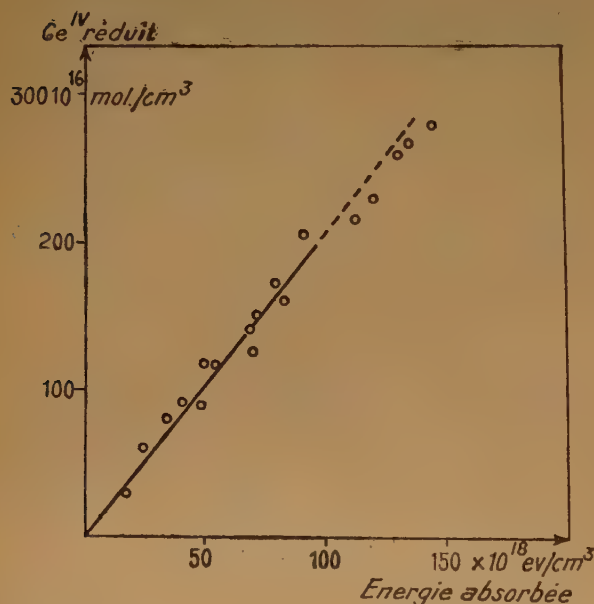


Fig. 3. — Réduction de Ce^{IV} par le rayonnement $^4He + {}^7Li$.

La présence de sels boriques diminuerait donc considérablement l'action réductrice des rayons α, qui avait été attribuée en premier lieu à l'eau oxygénée, produit primaire de la décomposition du solvant par ces rayons. Cette conclusion est valable si : 1) les actions des rayons α de Rn sont sensiblement les mêmes que celles de $^4He + {}^7Li$ du bore ; 2) la présence de l'acide borique ne modifie pas la réduction de Ce ^{IV} par le rayonnement propre, déterminée sur la solution témoin. La première condition correspond bien à l'état actuel de nos connaissances sur les effets chimiques des radiations corpusculaires (*). La deuxième supposition est moins certaine, mais en tout état de cause, on peut conclure que l'acide borique diminue le rendement de réduction au moins pour l'un des rayonnements examinés : α ou rayonnement propre de la pile.

(*) Nous avons établi, à l'aide d'une source de Ra, que la présence de bore est sans influence notable sur la réduction de Ce^{IV} par les rayons γ, mais il n'est pas certain qu'il en soit de même pour l'ensemble du rayonnement propre.

VI. — *Conclusions et discussion.*

Les expériences qui viennent d'être décrites conduisent aux conclusions principales suivantes :

1°) La formation de H_2O_2, de même que sa décomposition, sous l'action du rayonnement propre de la pile ou des rayons α soit du radon soit de ceux qui sont produits par irradiation neutronique dans la pile, dépend fortement de la composition électrolytique de la solution irradiée.

2°) D'une façon générale, la formation est favorisée et la décomposition est diminuée en solution acide, mais on a aussi des exceptions à cette règle : forte diminution du rendement en solution H_2SO_4 avec l'augmentation de la concentration de Li_2SO_4, pas de formation dans l'acide nitrique.

3°) L'ion ClO_4^- favorise fortement la formation, en particulier en solution acide.

4°) $MgSO_4$ et Li_2SO_4 diminuent la formation et le premier sel favorise la décomposition.

5°) Bien que ces effets masquent l'allure de la variation des quantités de H_2O_2 formées avec la dose, il semble que dans certaines conditions, cette variation tende vers une limite dans le cas des solutions de lithium, comme ceci a été déjà constaté pour les solutions boriques aux pH voisins de 3.

6°) Le rendement de réduction de Ce ^{IV} par le rayonnement ionisant est diminué en présence de l'acide borique.

Parmi les actions des divers électrolytes examinés, l'inhibition par HNO_3 peut être attribuée soit au fait que cet acide est réduit par le rayonnement en HNO_2 [6], lequel décomposerait l'eau oxygénée au fur et à mesure de la formation, soit à la formation d'un acide pernitrique instable [6 bis]. On sait, d'autre part, que les ions Li^+, Mg^{++}, SO_4^{--} et PO_4^{---} réagissent dans certaines conditions avec H_2O_2 pour former des peroxydes ou des peracides. Bien que cette formation n'ait pas lieu normalement dans les conditions

(*) Voir, par exemple, Fano [5].

de la plupart de nos expériences (sans irradiation) (*), on peut supposer, comme nous l'avons déjà fait pour l'acide borique, que des composés peroxydés, instables, puissent tout de même se former et se décomposer sous l'action des radicaux OH. Cette compétition entre la formation de percomposés et celle de H_2O_2, variable avec les conditions du milieu, rend qualitativement compte de la diminution des rendements de H_2O_2.

Il est plus difficile de comprendre le comportement de l'acide perchlorique qui fait *augmenter* le rendement. Rigg, Stein et Weiss ont signalé récemment [7] que les perchlorates se décomposent sous l'action des radiations en chlorates et oxygène. Pour des raisons énergétiques, il semble cependant exclu que cette décomposition se produise par un mécanisme analogue à celui que l'un de nous avait proposé avec Lefort [4, 8] pour la réduction de Ce^{IV} ou As^{V} et qui conduirait à une formation supplémentaire de H_2O_2 :



$$ClO_4^- + 2\ OH = ClO_3^- + H_2O_2 + O.$$

D'autre part, la faible production d'oxygène ne peut pas influencer le rendement de H_2O_2 formée sous l'action des radiations *corpusculaires* et d'autant moins que nous opérions déjà en présence d'air. Il semblerait plutôt que $HClO_4$ réagisse avec les radicaux OH qui ont échappé à la combinaison OH + OH et qui tendent à décomposer l'eau oxygénée déjà formée : $H_2O_2 + OH = H_2O + HO_2$; $HO_2 + OH = H_2O + O_2$. Mais on ne voit pas bien en quoi peut consister cette action, si elle est de nature chimique. On ne connaît pas de percomposés, stables ou instables, de cet acide qui pourraient être les produits d'une combinaison avec les OH, et d'après l'électronégativité élevée du chlore, il est peut probable qu'ils puissent se produire tout au moins sous l'action de H_2O_2 [9]. En supposant même qu'ils se forment comme composés transitoires sous l'action des radiations, on devrait s'attendre à ce qu'ils réagissent avec l'eau oxygénée, en se décomposant mutuellement, de sorte que le rendement de cette dernière devrait encore diminuer (*).

Quoi qu'il en soit, ces expériences accentuent et généralisent la conclusion à laquelle nous avons abouti par suite de l'étude des solutions boriques : la présence de corps étrangers même à l'état de traces, si «inertes» qu'ils paraissent, peut modifier complètement l'allure et le rendement d'une réaction radiochimique, en faisant soit diminuer, soit augmenter la vitesse et le rendement. Il est particulièrement important d'en tenir compte dans les transformations radiobiologiques qui se produisent dans un milieu contenant des substances variées : acides, sels alcalins, phosphates, etc.

D'autre part, les impuretés introduites accidentellement dans l'eau lourde, utilisée comme modérateur neutronique dans le fonctionnement de la pile, peuvent accélérer considérablement la décomposition du liquide par leur influence sur la formation et la décomposition de D_2O_2. Ces effets se manifesteraient par une production accrue des gaz D_2 et O_2.

Paris, Institut du Radium,
12 mars 1952.

(*) Nous avons essayé de détecter la formation éventuelle de l'ion $S_2O_8^{--}$ dans les solutions irradiées de Li_2SO_4 à l'aide du sulfate ferreux en présence de traces d'Ag^+ agissant comme catalyseur de l'oxydation (après avoir éliminé H_2O_2 par une quantité équivalente de Ce^{IV}). Le résultat a été négatif.

(*) La suggestion faite par l'un de nous [10], selon laquelle il s'agirait d'une désactivation de radicaux OH «chauds», sera développée ultérieurement.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. Pucheault, M. Lefort et M. Haissinsky. — *J. Chim. Phys.*, 49 (1952).
(2) P. Bonèt-Maury et Mlle Deysine. — *C. R.*, 232 (1951), 1101.
(3) P. Bonèt-Maury et M. Lefort. — *J. Chim. Phys.*, 47 (1950), 179 ; M. Lefort. — *Ibid.*, 48 (1951), 339.
(4) M. Haissinsky, M. Lefort et H. Le Bail. — *Ibid.*, 47 (1950), 268.
(5) U. Fano. — *Phys. Rev.*, 70 (1946), 44.
(6) M. Haissinsky et M. Lefort. — *C. R.*, 228 (1949), 314.
(6 *bis*) A. Allen. — *J. Phys. Chem.*, 52 (1948), 479.
(7) T. Rigg, G. Stein et J. Weiss. — *Proc. Roy. Soc. A*, 211 (1952), 375.
(8) M. Haissinsky et M. Lefort. — *J. Chim. Phys.*, 48 (1951), 429.
(9) M. Haissinsky. — *Ibid.*, 44 (1947), 181.
(10) M. Haissinsky. — *Trans. Far. Soc.*, sous presse.

PRÉPARATION ANODIQUE ET POTENTIEL ÉLECTROCHIMIQUE DU « PEROXYDE » DE NICKEL

par M. HAISSINSKY et M. QUESNEY

Manuscrit reçu le 20-3-52

SOMMAIRE

On décrit les conditions optima qui permettent d'obtenir, en milieu tamponné, des dépôts anodiques de peroxyde de nickel sur diverses électrodes. Les potentiels critiques de leur formation, les potentiels de réduction cathodique et les potentiels d'équilibre ont été déterminés en fonction du pH dans tout le domaine de stabilité du peroxyde. La surtension du dépôt sur Pt est plus grande que sur PbO_2, et sur celui-ci plus grande que sur Ni. Sur cette dernière anode, le potentiel ne varie pas linéairement avec log pH, comme on peut le prévoir théoriquement, mais la variation est proportionnelle à $\log(OH^-)^{3/2}$. Une tentative d'interprétation est donnée.

Lorsqu'un métal possède au moins deux états de valence dont l'inférieur est le plus stable en solution aqueuse, les ions de cette valence peuvent être oxydés anodiquement en oxyde de valence supérieure. Si, de plus, cet oxyde est peu soluble dans les conditions de sa formation, on obtient un dépôt anodique plus ou moins adhérent et constitué par ce qu'on appelle improprement un *peroxyde*. C'est le cas de Pb, Ni, Mn, Cu, Ag, Bi, etc.

Parmi ces peroxydes, celui de Ni présente un intérêt particulier par suite de son rôle dans le fonctionnement de l'accumulateur alcalin Ni-Fe. Sa composition et ses propriétés électrochimiques ont fait l'objet d'une controverse assez vive qui avait opposé au début du siècle Fœrster (1) et Zedner (2). Ce dernier auteur considérait que la charge et la décharge de l'électrode de nickel dans l'accumulateur sont dues au processus :

$$(1)\ Ni(OH)_2 . 2\,H_2O + OH^- \leftrightharpoons Ni(OH)_3 + 2\,H_2O + e,$$

caractérisé par le potentiel réversible $E_h^0 = 0{,}48$ v. Il attribuait à une variation de concentration de l'alcali près de l'électrode le fait que la différence de potentiel entre les électrodes est plus grande lors de la charge qu'à la décharge. De son côté, Fœrster admit la formation de deux oxydes Ni_2O_3 et NiO_2, le dernier étant caractérisé par un potentiel voisin de 0,62 v. qu'on mesure immédiatement après la coupure du courant de charge.

Peu d'auteurs se sont occupés depuis de l'aspect thermodynamique de la question, notamment de la détermination du potentiel de l'électrode $Ni(OH)_3$, $Ni(OH)_2$, de sa variation avec le pH et du mécanisme de formation du peroxyde (*). On trouve, par contre, un grand nombre de publications sur la composition de ce dernier, préparé soit par des méthodes électrochimiques, soit, le plus souvent, par des méthodes chimiques. Les résultats indiqués sont cependant très confus et contradictoires.

Plusieurs auteurs italiens (3, 4, 5), en utilisant des oxydants chimiques variés, ont obtenu des produits auxquels ils attribuèrent la formule NiO_2 et parfois des compositions intermédiaires entre celle-ci et $Ni(OH)_2$. Howell (6) et Clark, Asburg et Wick (7) ont abouti à des conclusions voisines et ont admis que la composition Ni_2O_3 donnée par l'analyse correspond à un mélange $NiO + NiO_2$. Par contre, Lunde (8) et Huttig et Peter (9) admettent seulement l'existence de Ni_2O_3 plus ou moins hydraté. Les résultats des deux derniers auteurs, confirmés par Cairns et Ott (10), qui auraient identifié de plus les composés Ni_3O_4 et Ni_6O_7, ont été contestés par Le Blanc et ses collaborateurs (11), selon lesquels le peroxyde n'aurait pas une composition définie (voir aussi 12).

D'autre part, Hollard (13) aurait obtenu par électrolyse à 70° d'une solution alcaline de pyrophosphate de Ni en présence de Cr^{VI} l'oxyde NiO_4, auquel correspondrait le sel $BaNiO_5$, préparé plus tard par Goralevitch (14) par fusion de NiO avec du nitrate et du peroxyde de baryum. Selon ce dernier auteur, on pourrait obtenir, selon les conditions choisies, jusqu'à dix-huit groupes de produits qui seraient des mélanges, en proportions variables, de NiO, Ni_2O_3 et NiO_2.

La raison de ces résultats divergents réside sans doute dans le fait que le plus souvent les oxydes préparés ne sont pas constitués par des phases homogènes, mais par des mélanges. Cette conclusion se dégage de plusieurs travaux qui viennent d'être cités et confirmés par les recherches systématiques

(*) Nous ne considérerons pas ici les nombreuses études faites sur les courbes de polarisation anodiques du nickel métallique.

très récentes de Glemser et Einerhand [15]. Ces auteurs ont utilisé une grande variété de procédés de préparation et d'analyse et ils ont montré notamment que NiO_2 (ou $NiO_2 . xH_2O$) est amorphe aux rayons X et se décompose en NiOOH. La dernière composition correspond également à l'oxyde préparé anodiquement à 24° C. Avec l'élévation de la température, la teneur de l'oxyde en oxygène actif diminue graduellement et à 90° on aboutit à un oxyde qui correspond pratiquement à la formule $Ni(OH)_2$.

Il est possible que la composition du peroxyde varie encore, à température constante, avec la densité du courant ou la tension appliquée. Mais il faut noter que quelle que soit la composition du peroxyde, le potentiel réversible de l'électrode $Ni(OH)_x$ /$Ni(OH)_2$ devrait varier (à la température ordinaire) avec le pH selon la relation :

$$(2) \quad E = E_0 - 0{,}058 \text{ pH} = E'_0 - \frac{RT}{F} \ln (OH^-)$$

si on admet qu'il correspond à la réaction d'électrode :



$$(3) \quad Ni(OH)_2 + 2 (x - 1) OH^- = NiO_x + x H_2O + 2 (x - 1) e.$$

La relation (2) est évidemment valable dans le domaine de l'insolubilité des oxydes.

En nous proposant d'établir les conditions optima de la formation anodique du peroxyde et éventuellement le mécanisme de celle-ci, nous avons été amenés à examiner la variation avec le pH du potentiel de formation du dépôt sur diverses anodes de même que celle de son potentiel d'équilibre avec $Ni(OH)_2$. Nous avons alors constaté, d'une part, que le premier potentiel variait, à un pH donné, avec la nature de l'anode, ce qui n'est pas surprenant, mais que, d'autre part, le potentiel qui normalement devrait être considéré comme celui de l'équilibre ne variait nullement avec le pH selon l'équation (2), mais d'après une loi différente qui sera indiquée plus loin.

Les résultats principaux de cette étude ont été déjà signalés brièvement il y a quelques années [16]. Dans ce qui suit, nous allons préciser les conditions de nos expériences après avoir exposé les méthodes de préparation et de mesure qui ont été utilisées.

Conditions de formation du peroxyde.

L'électrolyse de solutions ammoniacales de $NiSO_4$ entre deux électrodes de platine conduit à la formation d'un dépôt anodique peu abondant et mal adhérent au support. Si on ne prend pas la précaution de séparer par un vase poreux l'anolyte contenant $NiSO_4 + NH_4OH$ du catholyte contenant l'ammoniaque seule, du nickel métallique se dépose sur la cathode. Avec la prolongation de l'électrolyse, le dépôt cathodique se forme même avec un vase poreux, par suite de la diffusion à travers celui-ci.

Déjà Zedner avait reconnu [2] que la cause essentielle de la pauvreté du dépôt anodique était l'acidification progressive de l'électrolyte près de l'anode. Il remédiait à cet inconvénient en faisant tomber goutte à goutte et continuellement, au cours de l'électrolyse, de l'alcali dans la solution. Le même procédé a été encore utilisé par Glemser et Einerhand [15]. Nous avons essayé d'améliorer les conditions en opérant en milieu tamponné. Ces essais ont été couronnés de succès après avoir noté que les tampons réducteurs, notamment ceux qui sont constitués par des composés organiques, doivent être rejetés. Même la glycérine que nous avons ajoutée dans certaines expériences aux solutions électrolysées en vue de faire augmenter l'adhérence des dépôts, réduit facilement le peroxyde. Les tampons boriques, par contre, se sont montrés efficaces et donnent des résultats très satisfaisants sans qu'il soit nécessaire d'utiliser un vase poreux. Ces tampons sont préparés par dissolution de 12,4 g. de H_3BO_3 dans un litre de NaOH 0,1 N. Les solutions sont amenées au pH voulu par addition, selon le cas, de H_2SO_4, de NaOH ou d'eau.

Influence de la composition et du pH.

Nous avons utilisé des solutions contenant initialement 40 g/l de $NiSO_4$ et diluées, avant l'électrolyse, avec un volume de tampon une centaine de fois environ plus grand. Si le pH de telles solutions est supérieur à 7,7, on observe une précipitation de l'hydroxyde, très lente au pH 7,8, instantanée à 8,7. C'est cependant ce milieu hétérogène de pH compris entre 7,7 et 10,5 qui est favorable à la formation de dépôts bien adhérents à une anode de Pt. Aux pH inférieurs, le dépôt ne se produit pas ou bien celui qui est déjà formé se redissout et d'autant plus rapidement que l'acidité est plus élevée. Ce n'est qu'à partir du pH 8,4 qu'on n'observe aucune dissolution. Aux pH supérieurs à 10,5, le dépôt n'est plus adhérent. Le pH optimum est au voisinage de 8,5. La diminution du pH des solutions au cours de l'électrolyse dans les conditions que nous avons choisies est en général de l'ordre de 0,1.

Les solutions doivent être exemptes d'ions Cl^-, très défavorables au dépôt. On doit donc, en particulier, dans les mesures du potentiel éviter l'emploi de siphons électrolytiques à KCl.

Influence de la nature et de la forme de l'électrode.

Les meilleurs dépôts que nous avons obtenus ont été réalisés sur des anodes de Pt brillant ayant la

forme d'une grille cylindrique ou d'une spirale. Des dépôts convenables se forment aussi sur des lames de ce métal, mais la surface courbée est certainement plus appropriée. Le peroxyde est également adhérent à une spirale de Ni ou à une anode de PbO_2, préparée par électrolyse sur une grille ou spirale de Pt. Les conditions sont moins favorables sur une électrode d'or et mauvaises sur le graphite qui se désagrège au passage du courant. Sauf indication contraire, les dépôts dont il sera question par la suite, se rapportent à ceux qui ont été formés sur une grille de Pt (60 cm² de surface totale).

Conditions électriques, rendements.

Comme c'est le cas habituel, l'adhérence est meilleure si la densité de courant n'est pas trop élevée. Nous utilisions généralement des courants de 1 à 2 milliamp./cm². On verra tout à l'heure que la formation du dépôt est fonction du potentiel anodique et que les conditions les plus favorables à la formation des dépôts sur Pt à pH 8,5 sont réalisées si l'anode est polarisée à 1,05 v. par rapport à l'électrode de calomel saturée. Ce potentiel favorable varie avec le pH et la nature de l'électrode.

Il est préférable d'agiter la solution en faisant tourner la cathode, constituée par une lame de Pt, à une centaine de tours/min. environ. L'agitation par une hélice en verre ou par un courant gazeux est moins indiquée.

Nous avons essayé de déterminer le rendement du courant à l'aide d'un coulombmètre en $AgNO_3$, inséré en série dans le circuit. Bien que les résultats ne fussent pas très reproductibles, il est certain que ce rendement est relativement faible et décroît avec la durée de l'électrolyse. Le rendement en nickel déposé dépend de la dilution. Avec une solution contenant 20 mg de sulfate dans 100 cm³, on peut déposer pratiquement tout le nickel au bout d'une heure. Avec une solution dix fois plus concentrée, nous avons déposé 47,5 mg de peroxyde (lavé et séché à 70° C) après 2 heures 40 minutes. De toute façon, pour être régulier et adhérent, le dépôt ne doit pas dépasser 1 mg/cm².

Détermination des potentiels de dépôt.

Afin d'établir les conditions énergétiques favorables à la formation anodique du peroxyde, nous avons cherché à connaître le *potentiel critique du dépôt* et sa variation avec le pH de la solution et avec la nature du support. La technique utilisée dans les solutions pas trop alcalines, où l'adhérence est suffisamment bonne, a été inspirée par une méthode couramment employée en électrochimie des radioéléments (7) : l'anode est maintenue, à l'aide d'une force électromotrice extérieure et d'un circuit potentiométrique, à un potentiel constant, mesuré par rapport à une électrode de calomel. Si au bout d'un temps donné (15 à 60 min.), l'électrode a conservé son éclat métallique, on polarise l'anode à un potentiel légèrement plus positif pendant la même durée de temps. Lorsque le potentiel appliqué est suffisamment positif pour que le peroxyde puisse se former, on pèse celui-ci sur une balance de grande précision (*) après l'avoir soigneusement lavé (sans interruption du courant) et séché à 70°. Des essais préliminaires permettent de trouver rapidement le domaine de potentiel dans lequel on doit se placer. En traçant ensuite les quantités déposées (à pH constant) en fonction du potentiel, on obtient généralement une courbe en S avec un point d'inflexion, dont le point d'intersection de la tangente avec l'axe des abscisses peut être considéré comme le potentiel critique du dépôt.

Les courbes de la figure 1 donnent les quantités déposées sur Pt, en fonction du potentiel anodique

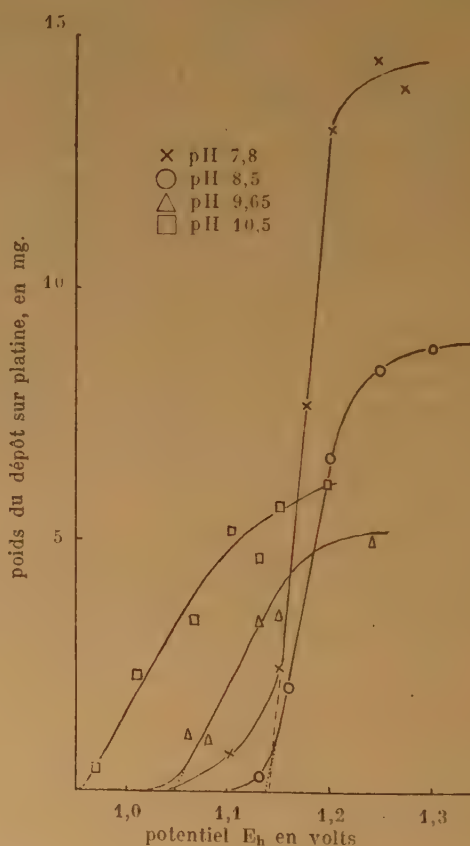


Fig. 1.

(*) La méthode aurait gagné en simplicité et en précision en mesurant le dépôt à l'aide d'un indicateur radioactif, mais au moment de ces expériences, nous ne disposions pas de Rd-Ni d'intensité suffisante.

(rapporté à l'électrode d'hydrogène), après 30 min. d'électrolyse de solutions tamponnées aux pH compris entre 7,8 et 10,5. On voit qu'avec l'augmentation du pH, en même temps que le potentiel critique devient plus positif, ces quantités diminuent. L'adhérence étant mauvaise aux pH encore plus élevés, nous nous sommes contentés de noter pour ceux-ci le potentiel pour lequel on observe un début de noircissement de l'électrode ou du précipité de l'hydroxyde. Ce procédé, plus subjectif que le précédent, est cependant presque aussi précis et les résultats obtenus par la combinaison des deux semblent présenter une cohérence et une reproductibilité satisfaisantes.

Les potentiels critiques ainsi déterminés sont portés dans la figure 2 en fonction du pH. La variation est linéaire et correspond bien à l'équation théorique (2). Les potentiels sont cependant plus élevés que ceux qu'on calcule d'après la valeur du potentiel d'équilibre trouvé par ZEDNER en solution de KOH 2,8 N(E_h = 0,48 v.). Le dépôt sur platine s'effectue donc avec une surtension considérable.

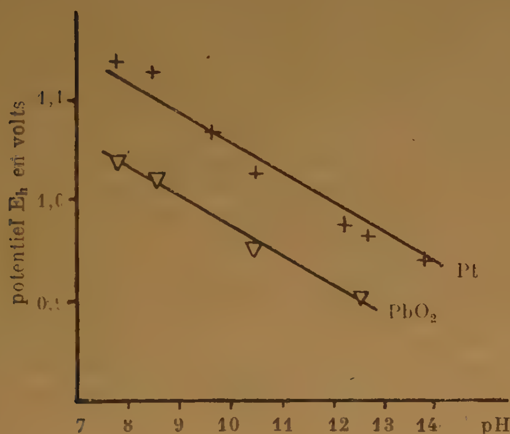


Fig. 2.

Des expériences analogues ont été effectuées sur une anode de PbO_2. Les résultats de ces mesures sont également représentés sur la figure 2. On obtient encore une droite qui est parallèle à la précédente et se trouve légèrement en dessous de celle-ci : la surtension est ici légèrement plus faible que sur platine.

Les quelques déterminations que nous avons effectuées sur une spirale d'or fonctionnant comme anode n'ont pas donné de résultats bien reproductibles, mais il semble néanmoins que les potentiels critiques du dépôt sur l'or soient voisins de ceux mesurés sur Pt.

Tout autres sont les résultats obtenus avec une anode de Ni. Nous avons utilisé ici deux procédés distincts : 1) détermination du potentiel critique du dépôt sur une grille de Ni par électrolyse de solutions préparées comme précédemment (fig. 3, courbe B) ; 2) évaluation du potentiel critique de l'oxydation d'une anode de Ni, d'après son noircissement, dans des solutions tamponnées mais exemptes de composés de nickel (courbe 3C). En fonction du pH, on obtient encore des droites, mais leur pente n'est plus 0,058, mais correspond à l'équation :

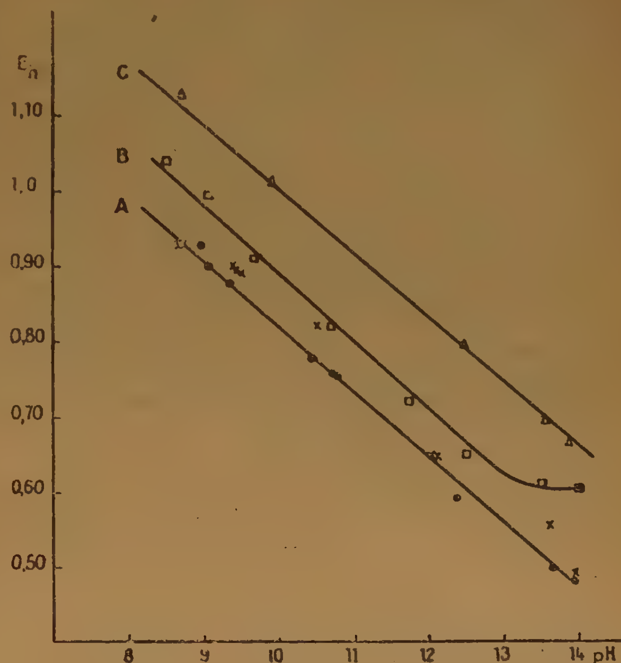


Fig. 3.

$$(4)\ E = E_0 - 0{,}087\ \text{pH} = E'_0 - \frac{RT}{2F} \ln (OH^-)^3.$$

On notera encore qu'aux pH supérieurs à 13 (concentrations de NaOH supérieures à 0,1 N) le potentiel du dépôt obtenu par le procédé 1) est indépendant du pH. Nous avons toujours retrouvé ce résultat dans un grand nombre d'expériences. La valeur du potentiel mesuré pour ces concentrations de NaOH coïncide d'ailleurs avec celle qui avait été trouvée par FŒRSTER dans la potasse concentrée immédiatement après la coupure du courant d'électrolyse.

Potentiel d'équilibre de l'électrode hydroxyde/peroxyde de nickel.

Il nous a paru alors intéressant de connaître la variation avec le pH du *potentiel d'équilibre* du peroxyde au contact de la solution saturée de $Ni(OH)_2$. Nous avons dans ce but préparé plusieurs dépôts électrolytiques du peroxyde, aussi épais que possible, sur des lames ou grilles de Pt et nous les avons rapidement transportés dans une série de solutions tamponnées à divers pH par le réactif borique et contenant de l'hydroxyde $Ni(OH)_2$ en suspension. L'évolution des potentiels des électrodes $Ni(OH)_2/NiO_x \cdot nH_2O$ ainsi réalisées a été suivie au cours de plusieurs jours ou semaines. Pour chaque pH, le potentiel après une décroissance initiale rapide a la tendance à se stabiliser pour un temps assez long, pendant lequel on observe une lente décomposition du dépôt. Celui-ci finit par ne plus couvrir entièrement le support et le potentiel présente alors une brusque diminution. Les potentiels correspondants aux périodes de stabilisation et qui peuvent être considérés comme potentiels d'équilibre (voir toutefois Discussion) sont donnés dans la figure 3 en fonction du pH. On voit que les points (•) sont bien situés sur une droite (A) qui est parallèle aux droites B et C. Le potentiel d'équilibre varierait donc également avec le pH selon la loi en $(OH^-)^{3/2}$. Le potentiel de Zedner pour les solutions de pH voisin de 14 (0,48) se trouve bien sur la droite.

La même équation est encore valable pour le potentiel de réduction cathodique du peroxyde. Ce potentiel a été déterminé par une technique analogue à celle que Fœrster a utilisée pour la détermination du potentiel de décharge et dont diverses variantes ont été indiquées depuis par d'autres auteurs [15, 18, 19]. Après avoir obtenu par électrolyse un dépôt anodique suffisamment épais et bien adhérent au support (en Ni), on diminue progressivement la densité de courant jusqu'à son annulation, on renverse les pôles et on fait passer un faible courant constant, par exemple de 0,5 milliamp., pendant toute la durée de l'expérience. Si le pH de la solution, dans laquelle on se propose de suivre l'évolution du potentiel, n'est pas favorable au dépôt (pH supérieur à 10,5), celui-ci est effectué dans une solution de pH compris entre 8 et 10, puis transporté rapidement dans la solution à examiner, où on fait passer pendant quelques minutes le courant anodique avant l'inversion des pôles. Le potentiel du peroxyde, devenu cathode, est alors représenté en fonction du temps par une courbe en S avec un palier plus ou moins horizontal. Le potentiel correspondant au point d'inflexion de la courbe est considéré comme le potentiel de réduction au pH donné.

Bien que ces mesures ne soient pas très précises, on peut voir d'après les points (en x) sur la courbe A (fig. 3) qui les représentente, que la variation de ce potentiel avec le pH suit encore la même loi que celle du potentiel d'équilibre.

Fœrster et d'autres auteurs [15, 19] ont signalé l'existence d'un deuxième palier correspondant à un potentiel de décharge, moins positif, d'un oxyde intermédiaire, dans les solutions de KOH concentrées. De même que Rollet [18], nous n'avons observé sur nos courbes ce palier d'une façon certaine. D'après Glemser et Einerhand, il ne serait observable qu'avec des densités de courant très faibles. Nous n'avons pas insisté sur l'éclaircissement de ce point qui sort des cadres du présent travail.

Discussion des résultats.

Nos expériences montrent d'une façon concluante que la formation anodique du peroxyde de nickel a toujours lieu avec une surtension dont la valeur varie avec la nature de l'anode : elle est plus élevée sur Pt que sur PbO_2 et sur ce dernier elle est plus élevée que sur Ni, tout au moins aux pH supérieurs. Le phénomène paraît complexe sur nickel dont la droite de surtension est située au-dessus et parallèlement à la droite expérimentale qui correspondrait aux potentiels d'équilibre.

Mais s'agit-il réellement de tels potentiels ? Si c'était le cas, les potentiels mesurés ne pourraient pas correspondre à des processus d'électrode exprimés par l'équation générale (3), mais à un processus où le nombre d'ions OH^- impliqués est supérieur au nombre d'électrons transférés. En admettant, par exemple, que le peroxyde ait un caractère acide (supposition qui est plausible en elle-même), on pourrait envisager une réaction telle que :



$$(5) \quad Ni(OH)_2 + 3OH^- = HNiO_3^- + 2H_2O + 2e$$

et qui ne se produirait que sur une surface de Ni ou du peroxyde. Nous écartons cependant cette hypothèse très peu vraisemblable et que nous mentionnons seulement afin de montrer la difficulté d'imaginer une réaction d'électrode simple satisfaisant à l'équation (2). Il ne semble pas plus plausible d'admettre la formation primaire de l'anion HO_2^- ($3OH^- = HO_2 + H_2O + 2e$), auquel serait due l'oxydation de $Ni(OH)_2$. L'un de nous a déjà indiqué ailleurs [20] les raisons pour lesquelles on doit rejeter un tel mécanisme qui se rattache aux idées de Glasstone et Hickling [21] sur le rôle de H_2O_2 dans les processus anodiques.

La question serait peut être éclaircie, si on connaissait mieux les conditions thermodynamiques de formation anodique d'autres peroxydes métalliques,

peu examinés jusqu'ici à ce point de vue. Notons toutefois que KOLTHOFF et FURMAN ont signalé [22], sans donner de détails, que la variation expérimentale du potentiel de l'électrode PbO_2/Pb^{++} avec le pH ne correspondait pas non plus à l'équation théorique.

Il est possible que l'anomalie observée dans notre cas soit due au fait que la formation anodique de l'oxyde ou des oxydes supérieurs de Ni sur un support de ce métal est accompagnée constamment d'un dégagement d'oxygène actif (dans le sens électrochimique). Ce processus continuerait lors de la réduction cathodique ou lorsque l'électrode est laissée au repos au contact avec une solution alcaline. Le potentiel qu'on mesure serait donc un potentiel mixte déterminé, d'une part, par la réaction $Ni(OH)_2 \leftrightarrows Ni(OH)_x$, d'autre part par les processus complexes et en partie irréversibles: $OH^- \rightarrow OH \rightarrow O \rightarrow O_2$. VOLTCHKOVA et KRASSILTCHIKOV [23] ont établi d'après les courbes de polarisation anodique la relation suivante entre le potentiel et la densité de courant (i) lors du dégagement d'oxygène sur nickel :

$$(6)\quad E = E_0 + 0{,}7 \frac{RT}{F} \ln i - 1{,}74 \frac{RT}{F} \ln (OH^-).$$

En y posant i = 0, on a :

$$(7)\qquad E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln(OH^-)^3.$$

La superposition de cette équation à l'équation (2) pourrait bien conduire à une variation du potentiel avec le pH conforme à celle qui a été établie expérimentalement :

$$(4)\qquad E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln (OH^-)^{3/2}$$

Paris, Institut du Radium
mars 1952.

BIBLIOGRAPHIE

(1) F. FŒRSTER. — *Z. Elektroch.*, 13 (1907), 752 ; 14 (1908), 17.

(2) J. ZEDNER. — *Ibid.*, 11 (1905), 809; 12 (1906), 463; 13 (1907), 752.

(3) I. BELLUCI et E. CLAVARI. — *Gaz. Chim. Ital.*, 36, I (1906), 58.

(4) F. GIORDANI et E. MATTIAS. — *R. C. Acad. Sci. fis. Napoli*, 35 (1929), 172.

(5) G. PELLINI et D. MENGHINI. — *Z. anorgan. Chem.*, 60 (1908), 178.

(6) O. HOWELL. — *J. Chem. Soc. London*, 123 (1923), 669, 1772.

(7) G. CLARK, W. ASBURY et R. WICK. — *J.A.C.S.*, 47 (1925), 2661.

(8) G. LUNDE. — *Z. anorgan. Chem.*, 163 (1927), 352 ; 169 (1928), 405.

(9) G. HUTTIG et A. PETER. — *Ibid.*, 189 (1930), 190.

(10) R. CAIRNS et E. OTT. — *J.A.C.S.*, 55 (1933), 527, 534.

(11) M. LE BLANC et W. SACHSE. — *Z. Elektroch.*, 32 (1926), 58, 204 ; *Z. anorgan. Chem.*, 168 (1927), 15 ; M. LE BLANC et R. MULLER. — *Z. Elektroch.*, 39 (1933), 204 ; M. LE BLANC et E. MŒBIUS. — *Ibid.*, p. 735.

(12) S. HENDRICKS, M. JEFFERSON et J. SCHULZ. — *Z. Kristall.*, 73 (1930), 376.

(13) A. HOLLARD. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 29 (1903), 151.

(14) D. GORALEVITSCH. — *J. Soc. Chim. russe*, 62 (1930), 1165, 1577.

(15) O. GLEMSER et J. EINERHAND. — *Z. anorgan. Chem.*, 261 (1950), 26, 43.

(16) M. HAISSINSKY et M. QUESNEY. — *C. R.*, 223 (1946), 792 ; 224 (1947), 831.

(17) F. PANETH et G. HEVESY. — *Wien. Ber.*, 122 (1913), 1037 ; 123 (1914), 1618.

(18) A. ROLLET. — *Ann. Chimie*, 13 (1930), 137.

(19) J. BESSON. — *C. R.*, 223 (1946), 28.

(20) M. HAISSINSKY. — *Trans. Far. Soc. Discuss.*, 1947, I, p. 234.

(21) S. GLASSTONE et A. HICKLING. — *Chem. Rev.*, 25 (1939), 407.

(22) I. KOLTHOFF et N. FURMAN. — *Potentiometric Titrat.*, p. 219 ; N. Y. 1926.

(23) L. VOLTCHKOVA et A. KRASSILTCHIKOV. — *J. Chim. Phys. russe*, 23 (1949), 441.

MESURES DE VISCOSITÉ DE LAITIERS SYNTHÉTIQUES RICHES EN OXYDE FERREUX (I)*

par G. URBAIN (Ing. E. P. C. I.)

Manuscrit reçu le 6-2-52

Après une courte bibliographie des méthodes de mesure de la viscosité applicables aux laitiers métallurgiques, on propose un appareillage adapté aux déterminations sur des scories riches en oxyde ferreux. On choisit la méthode d'amortissement d'oscillations et décrit le mode de chauffage et la méthode de mesure des températures (pyrométrie optique).

Les résultats expérimentaux font l'objet d'une seconde partie.

INTRODUCTION

L'importance pratique, tant en métallurgie que dans les industries céramiques de la connaissance des propriétés physiques des corps fondus à haute température, n'est pas à démontrer.

Le faible volume de nos connaissances sur la viscosité des scories en fusion s'explique par les difficultés expérimentales rencontrées dans ce domaine. Le cas des laitiers riches en oxyde ferreux présente encore une aggravation de ces difficultés due à l'activité chimique de ces produits.

Les mesures de viscosité effectuées sur des mélanges synthétiques pris dans le système binaire FeO SiO_2 servent surtout à montrer la validité de la méthode de mesure utilisée. En effet, les résultats obtenus concordent avec les travaux antérieurs et permettent l'extension du domaine de mesures à une partie du diagramme ternaire FeO SiO_2 TiO_2, ainsi qu'à des scories complexes d'origines variées.

1. Bibliographie succincte des méthodes de mesure de la viscosité

Procédé de mesure de la viscosité par écoulement.

Les mesures de viscosité par écoulement dans un tube calibré (régime d'écoulement de Poiseuille) ne sont utilisées que rarement aux hautes températures.

Ces méthodes permettent des mesures relatives et sont appliquées à des déterminations de viscosité de sels fondus : Foussereau (16) (*), Lorenz et T. Kalmus (42), Goodwin et Mailey (20), plus récemment Lecrenier et Gillard (39) pour des verres de silice et H. Bloom, B. S. Harrap, E. Heyman (5), utilisent ainsi l'écoulement de leurs produits au travers d'un orifice calibré ou dans un capillaire.

On peut rattacher à ce groupe de méthodes les essais de fluidité obtenus avec le « viscosimètre Herty ». La technique d'utilisation de cet appareil est décrite par Fitterer, Linhard (15) dans une publication de l'A.O.H.R.A. Mais ainsi que le fait remarquer J. R. Rait (54), on peut difficilement relier ces mesures industrielles de fluidité à la viscosité réelle du laitier. En effet, un grand nombre d'autres variables interviennent dans ces essais.

Procédé de mesure de la viscosité par chute d'un corps dans le fluide.

Ce groupe de méthodes est l'application de la formule de Stokes-Ossen, c'est le domaine de choix des viscosités très élevées. Cette méthode est surtout utilisée pour obtenir des mesures relatives avec un appareillage assez simple. Arndt (2), Greiner (22), Doelter et Sirk (9), mesurent la vitesse de chute de billes en platine dans des sels et des silicates fondus jusqu'à 1.375° C. H. Stott, Irvin et Turner (63), puis S. English (12), K. Endel et W. Mullensiefen (10) sont parmi les nombreux auteurs qui utilisent cette méthode pour des mesures sur des laitiers ou des verres.

De nombreuses variantes pour suivre la trace du solide en chute libre dans le fluide ont été proposées par M. P. Volarovitch (rayons X), Hunter (34) (circuit accordé), traceurs radioactifs, etc...

Procédé de mesure de la viscosité par rotation continue.

Le principe des méthodes par rotation continue est développé, en 1881, par Margules (47). Le

---

(*) Extrait d'une thèse préparée au Laboratoire des Hautes Températures et soutenue, en 1951, à la Faculté des Sciences de Paris, avec le soutien financier de la Société « l'Air Liquide ».

(*) Les chiffres entre parenthèses renvoient aux références bibliographiques qui sont toutes reportées à la fin de la seconde partie.

fluide étudié est contenu dans un creuset (en général cylindrique), un plongeur est immergé dans le liquide. Le creuset tourne à vitesse constante et on mesure le couple transmis au plongeur.

Le fluide maintenu entre deux parois en déplacement relatif est soumis à un régime hydrodynamique appelé régime de « COUETTE ». L'ensemble possède un axe de symétrie (axe vertical).

Méthode de MARGULES *originale (vitesse de rotation constante).*

La théorie de la méthode de MARGULES est faite par COUETTE, de très nombreux auteurs utilisent cette méthode, séduits par sa possibilité de conduire à des résultats absolus (c'est-à-dire calculables d'après les données géométriques de l'appareillage).

Dans plusieurs publications, H. R. LILLIE [40] fait une discussion complète de la méthode de son appareillage. C. L. BABCOK [3], puis HERTY [29], MC CAFFERY [7], F. HARTMANN [25], GILARD et DUBRUL [18] donnent des descriptions détaillées de leur montage.

Méthode de MARGULES *modifiée (couple constant).*

Pour éviter certaines difficultés mécaniques, SEARLE [59] et de nombreux auteurs après lui utilisent une modification de la méthode de MARGULES. Le creuset reste immobile et on fait tourner l'axe immergé grâce à un couple connu. Cette variante conduit, en général, à la nécessité d'un étalonnage de l'appareil. Cette méthode est appliquée par : S. ENGLISH [12], E. W. WASHBURN [70], M. P. VOLAROVICH [67], E. PRESTON [52], J. R. RAIT [54] qui en font une étude systématique.

P. P. KOZAKEVITCH [37, 38] et ses collaborateurs utilisent un appareillage dérivé de celui de P. F. FRANK et L. J. KURTZ [17] modifié par K. S. EVSTROPIEV et A. S. GORALNIK [13]. Ils font ainsi que J. R. RAIT, R. HAY et MC MILLAN [53], des mesures de viscosité de laitiers synthétiques. T. MATSUKAWA [46] opère sur des scories MARTIN.

Procédé de mesure de la viscosité par amortissement d'oscillations.

Un système oscillant plonge dans le liquide, la mesure de son amortissement dû aux frottements visqueux sert à chiffrer la viscosité du fluide.

Utilisant les résultats théoriques obtenus par O. E. MEYER [48] (dans le cas des oscillations d'un disque plan), A. WIMMER [71], en 1922, fait une étude systématique des différentes géométries possibles : sphère, disque ou cyclindre immergés dans le liquide, appliquée ensuite aux mesures de viscosité d'acier par : A. WIMMER et P. OBERHOFFER [73] et A. WIMMER, H. THIELMANN [72].

C. E. FAUSITT [14], puis Mac WOOD [45] font osciller des disques ; HOCHEBERG [32] et JAEGER [35] utilisent des sphères ; E. DIEPSCHLAG, F. K. BUCHHOLZ [8] utilisent des cylindres de graphite.

Cependant, après K. ENDELL, G. HEIDTKAMP et L. HAX [11] en 1936, puis J. R. RAIT [54] et R. HAY [26] en 1942, les auteurs modernes utilisent exclusivement des cylindres concentriques. On mesure l'amortissement des oscillations de torsion du cylindre intérieur.

J. R. RAIT [54] décrit la méthode d'amortissement en 1941 pour des mesures de viscosité de laitiers et en discute les principales causes d'erreurs. R. HAY [26] l'utilise pour des mesures sur des laitiers de convertisseur. Presque le même appareillage est utilisé par H. TOWERS et M. GWOREK [64] en 1945 pour l'exploration du diagramme MnO SiO_2 Al_2O_3.

En 1940, NICHOLLS et REID [50] mettent au point un appareillage original qui est ensuite utilisé par J. S. MACHIN et D. L. HANNA [43] en 1945, puis par J. S. MACHIN et TIN BOO YEE [44] pour les études partielles de la viscosité des mélanges :

CaO MgO Al_2O_3 SiO_2 et CaO Al_2O_3 SiO_2.

2. ÉTUDE THÉORIQUE DE LA MÉTHODE D'AMORTISSEMENT.

Généralités.

Le principe d'une mesure de viscosité par l'amortissement d'oscillations est proposé dès 1784 par COULOMB. Mais les calculs hydrodynamiques ainsi que les réalisations expérimentales valables sont beaucoup plus récents. En 1860, HELMHOLTZ et PIOTROWSKI [28] calculent l'amortissement des oscillations d'une sphère pleine du fluide étudié. Dans ses *Leçons sur la viscosité*, BRILLOUIN, en 1907, juge ces calculs inextricables. En 1861, O. E. MEYER [48] fait une étude systématique de la méthode de COULOMB pour le cas des oscillations d'un disque plan dans le fluide. Ces résultats théoriques servent de base aux travaux de A. WIMMER [71] puis de G. HEIDKANP [27].

HOCHBERG [32] en 1916, JAEGER [35] en 1928, font osciller dans le fluide des sphères, des lentilles, etc., mais ne prétendent pas obtenir des résultats calculables d'après les dimensions de leurs appareillages.

Le problème d'HELMHOLTZ est repris et entièrement traité par E. N. DA C. ANDRADE et Y. S. CHIONG [1] en 1936 ainsi que par T. OKAYA et M. HESEGAWA [51] dans le cas d'un cylindre creux contenant le fluide. J. R. RAIT [53] et R. HAY [26] utilisent dans leurs discussions une partie des résultats obtenus par C. ANDRADE.

La possibilité de calculer la viscosité d'après les indications et les dimensions de l'appareil ne présente pas un grand intérêt pour les mesures aux températures élevées. Tous les auteurs opèrent par étalonnage préalable de leur viscosimètre avec des huiles (huile de ricin ou huiles variées) à la température ambiante ou à haute température avec des verres dont on connaît (par la méthode de MARGULES, par exemple) la relation viscosité-température.

Mouvement à la COUETTE *en régime non permanent.*

Lorsque le fluide est situé entre deux cylindres coaxiaux dont l'un présente des oscillations autour de l'axe commun, on construit un régime hydrodynamique où le liquide n'est pas en équilibre relatif par rapport au solide qui l'entraîne. C'est un mouvement dit à la « COUETTE » en régime non permanent.

Le système d'équations de NAVIER s'écrit en coordonnées cartésiennes sous la forme condensée :

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} = X_i - \frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\lambda+\mu}{\rho}\frac{\partial \theta}{\partial x_i} + \frac{\mu}{\rho}\Delta u\,;$$

avec l'équation de continuité :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho\theta = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial x_i}u_i + \rho\frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0$$

Les u_i sont les composantes du vecteur vitesse $\vec{U}$ suivant les axes x_1, x_2, x_3. Les X_i sont les composantes de la force extérieure $\vec{F}$.

p = pression au point x_1, x_2, x_3. ρ = masse spécifique. μ = viscosité dynamique. ν = viscosité cinématique avec : $\nu = \frac{\mu}{\rho}$.

Pour un fluide incompressible et le mouvement à la « COUETTE », ce système conduit à la relation :

$$\frac{\partial V}{\partial t} = \nu\left[\frac{\partial^2 V}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial V}{\partial r} - \frac{V}{r^2}\right]$$

du type MARGE-AMPÈRE entre la vitesse tangentielle V au rayon r dans le fluide de viscosité cinématique ν (cf. H. VILLAT, *Leçons sur les fluides visqueux*, p. 436).

On peut en rechercher une solution de la forme :

$$V(r,\ t) = R(r)\ .\ \Theta(t)$$

tenant compte des conditions aux parois :

pour $r = r_1$ (cylindre intérieur) $V(r_1, t) = \omega_1 r_1 e^{-\theta t}$
pour $r = r_2$ (cylindre extérieur) $V(r_2, t) = 0$.

En effet, le cylindre intérieur (plongeur) est animé d'un mouvement de rotation oscillatoire ; θ est de la forme :

$$\theta = \frac{\delta}{T} + \frac{2\pi i}{T}$$

δ = décrément logarithmique. T = pseudo-période.

L'expression de R(r) fait intervenir des fonctions de BESSELS de la variable complexe $r\sqrt{\frac{\theta}{\nu}}$ qu'il faut décomposer en série de fonctions de BESSELS ne dépendant plus que de variables réelles.

On obtient une expression de V(r, t) qui résoud le problème au point de vue formel. Il est certain qu'une représentation graphique ainsi que le calcul du couple Γ demanderait ici des calculs disproportionnés avec le résultat obtenu.

Equations simplifiées du mouvement. Principe des mesures.

Le mouvement de l'ensemble oscillant est régi par l'équation générale :

$$I\frac{d^2\alpha}{dt^2} + C\alpha = -F$$

α = angle de rotation.
I = moment d'inertie de l'ensemble par rapport à l'axe vertical Oz.
C = couple de rappel exercé par le fil de torsion ; puisque seuls des frottements visqueux sont à considérer, le terme F peut se mettre sous la forme :

$$F = \frac{d\alpha}{dt} f(\mu)$$

On sait, en effet, que le couple de frottement d'un système de COUETTE en régime permanent est à chaque instant :

$$\Gamma = 4\pi\frac{r_1^2 r_2^2}{r_1^2 - r_2^2}\omega_2 l \mu$$

On peut toujours écrire $f(\mu) = K\mu$, où K ne dépend que des données géométriques de l'appareil suivant cette théorie simplifiée. On obtient l'équation classique :

$$I\frac{d^2\alpha}{dt^2} + K\mu\frac{d\alpha}{dt} + C\alpha = 0$$

avec $K = 4\pi\frac{r_1^2 r_2^2}{r_2^2 - r_1^2}.l$ qui représente, avec la condition $K^2\mu^2 - 4\,JC < 0$ un mouvement périodique amorti.

Les caractéristiques de ce mouvement sont :

— une pseudo-période T $T = T_0\left[1 - \frac{K^2\mu^2}{4\,IC}\right]^{-\frac{1}{2}}$

— une décroissance exponentielle des extrema suivant une progression géométrique de raison $e^{-2\pi\frac{a}{b}}$ (le logarithme de base 10 en est le décrément : δ).

$\delta = 2\pi M K \mu [4 IC - K^2 \mu^2]^{-\frac{1}{2}}$; $M = \log_{10} e$

La mesure du décrément logarithmique δ permet de connaître la viscosité μ une fois calculées ou obtenues par étalonnage les constantes K, J et C.

On obtient :

$$\mu = \frac{2\sqrt{IC}}{K}\left[1 + \frac{4\pi^2 M^2}{\delta^2}\right]^{-\frac{1}{2}}$$

Cette relation peut être linéarisée si δ reste petit. On assimile alors la courbe $\mu = f(\delta)$ représentée par l'expression précédente à sa tangente à l'origine. (Cf. fig. 1.)

Etude expérimentale des conditions de validité de ces équations.

Les différents facteurs de correction sont surtout étudiés pour la méthode de MARGULES. Leur connaissance est, en effet, nécessaire pour obtenir du viscosimètre des mesures absolues.

H. R. LILLIE (40), P. GILARD (18), E. PRESTON (52), utilisent les moyens habituels de mesures des constantes de leurs appareils. Ils évaluent, d'après G. F. C. SEARLE (59) la correction d'extrémité par une variation de la profondeur d'immersion. J. R. RAIT (54) fait une revue détaillée des causes d'erreurs

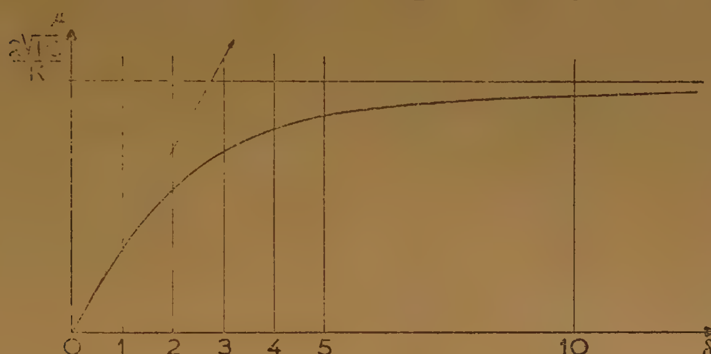


Fig. 1.

On obtient : $\mu_L = \frac{\sqrt{IC}}{\pi MK} \cdot \delta$

La relation linéaire μ_L donne une valeur approchée de μ par excès à mieux de 0,1 % tant que le décrément δ reste inférieur ou égal à 0,1. Les conditions opératoires sont telles qu'un amortissement donnant $\delta = 0{,}1$ est exceptionnel. On reste toujours dans le domaine de validité de la relation linéaire.

La solution mathématique du régime hydrodynamique de COUETTE, même en régime permanent, laisse de côté des effets expérimentaux non négligeables. L'hypothèse du mouvement plan est bien satisfaite pour une portion de cylindres indéfinis, mais ne permet pas de voir ce qui se passe aux extrémités. J. HUETZ (33) et H. B. DE BEAUMONT (4) ont montré que dans le cas de sphères concentriques l'hypothèse du mouvement plan n'est pas valable. Il en est donc de même pour la discontinuité terminale du plongeur quel que soit son profil.

aussi bien pour la méthode d'amortissement que pour celles opérant par rotation.

Cet auteur envisage les différentes causes d'erreurs suivantes :

1) Les dimensions des cylindres.
2) Le défaut d'alignement de ceux-ci.
3) La mesure de la profondeur d'immersion.
4) La correction d'extrémité.
5) La possibilité d'un mouvement turbulent.
6) La stabilité du couple de torsion.

avec en plus les erreurs de mesure portant sur :

— l'amortissement ; — la température qui seront étudiées plus loin.

Avec un appareil à rotation (viscosimètre STORMER), C. H. LINDSLEY et E. K. FISCHER (41) ont étudié l'influence des dimensions des cylindres, de leur forme, de leur immersion et de la viscosité du fluide (huile) sur la correction d'extrémité. Pour se rendre compte de l'importance des perturbations

apportées au régime hydrodynamique (donc aux équations du paragraphe précédent) par :

— la longueur du cylindre intérieur : l ;
— le rayon du cylindre intérieur : r_1 ;
— la viscosité du fluide : μ ;

on conduit deux expériences factorielles portant sur ces trois causes contrôlées.

On recherche l'importance des interactions entre les trois variables (l_1, r_1, μ) pour avoir une évaluation du terme correctif apporté par les perturbations aux extrémités à la relation :

$$\mu_L = \frac{\sqrt{IC}}{\pi MK}\,\delta$$

De ces deux expériences factorielles, on peut tirer les conclusions suivantes concernant les dimensions de l'appareillage :

— on a intérêt à avoir un plongeur cylindrique long ;
— le rayon r_1 doit être voisin de r_2.

Ceci est en général réalisé pour les viscosimètres opérant au voisinage de la température ambiante. Mais dans notre cas, des conditions de centrage et d'état de surface rendent nécessaire de prendre r_1 petit devant r_2.

D'autre part, une expérience simple montre l'intérêt du rétrécissement r_0 du plongeur. Lorsque le rétrécissement de rayon r_0 traverse la surface libre du liquide, un déplacement vertical de 2 mm ne correspond qu'à une variation inférieure à 2 % de la mesure d'amortissement. La mise en place du plongeur à sa position standard laisse une latitude de réglage de ± 1 mm sans introduire une erreur systématique trop importante.

Il est possible de reprendre les six causes d'erreurs précédemment énoncées et d'en préciser les conséquences pour les mesures de viscosité.

1) Dimensions des cylindres.
Seule la dilatation du plongeur est à considérer. Entre la température ambiante (étalonnage avec des huiles) et la température maximum (1.500°), cette dilatation correspond à 3,5 % de variation sur les viscosités. Il est possible d'en corriger systématiquement les mesures.

2) Le défaut d'alignement des cylindres entraîne une erreur toujours inférieure à 2 % et dans la majorité des cas négligeable.

3) Mesure de la profondeur d'immersion.
Une latitude de réglage de ± 1 mm entraîne une erreur maximum de 2 %.

4) Correction d'extrémité.
Cette correction est comprise dans l'étalonnage du viscosimètre, sa dépendance de la viscosité est faible (mesures d'étalonnage avec des huiles de viscosité voisines de celles qui seront ensuite mesurées).

Les expériences factorielles précédentes conduisent à écrire :

$$\delta = \frac{4\pi^2 M}{\sqrt{IC}} \frac{r_1^2\, r_2^2}{r_2^2 - r_1^2}\, l\,\mu \left[1 + E\,(l_1\, r_1, \mu)\right]$$

et fournissent une expression plausible pour le terme correctif $E(r_1, l, \mu)$ ainsi que son évaluation statistique pour différents montages. Dans le cas le plus couramment utilisé, on a : $E(l, \mu\, r) = 0{,}69$ pour $\mu = 5{,}5$ poises et $E\,(l, \mu, r) = 0{,}85$ pour $\mu = 0{,}5$ poises.

5) La possibilité d'un mouvement turbulent n'est pas à craindre ; dans les cas les plus défavorables (grande amplitude et viscosité faible), on trouve un nombre de Reynolds égal à : $R = 50 \pm 5$.

6) La stabilité du couple de torsion est vérifiée par une série de mesures « témoins ». Le fil de torsion en élinvar possède un coefficient de température négligeable. Différentes déterminations des constantes I et C donnent :

$$C = 2{,}5 \pm 0{,}1 \quad 10^3 \ \text{C.G.S.}$$

I est variable de 577 C.G.S. à 2.420 C.G.S. La valeur la plus courante du moment d'inertie est I = 1.826 C.G.S. ce qui correspond à une période d'oscillations d'environ 4,8 secondes.

Avec ces résultats, il est possible de comparer les valeurs de la constante K obtenues par le calcul et expérimentalement.

Le calcul direct par la formule $K = 4\pi \frac{r_1^2 \cdot r_2^2}{r_2^2 - r_1^2}\, l$ donne K = 1,8 (avec $r_1 = 0{,}3$ et $r_2 = 1{,}25$ et $l = 1{,}5$). Le calcul, en tenant compte du terme correctif, donne K = 2,8, en prenant E = 0,85.

La valeur expérimentale de K obtenue à partir de l'équation $\mu_L = \frac{\sqrt{IC}}{\pi MK}\,\delta$ définissant la droite d'étalonnage du viscosimètre. On trouve $\mu_L = 0{,}5 \pm 0{,}02\ 10^3 . \delta$, ce qui donne avec les valeurs de I et de C obtenues précédemment K = 3,1 ± 0,2. Cette valeur est en accord avec l'expression obtenue en tenant compte des corrections d'extrémités.

3. Appareil pour la mesure de la viscosité de laitiers synthétiques riches en FeO

Description de l'appareil.

L'ensemble de l'appareil est maintenu rigidement par un bâti vertical constitué de trois tiges métalliques calibrées A (fig. 2). Un socle A_4 et trois flasques A_1, A_2, A_3 maintiennent le four et l'équipage suspendu. Le laitier est fondu dans un creuset cylindrique F en fer Armco. Un plongeur D_2 aussi en Armco y oscille suspendu par le tube D à l'équipage C et au fil de torsion B en élinvar muni d'un miroir

plan B_1. L'ensemble du tube D et du plongeur D_2 est alésé de façon à permettre, grâce au prisme à réflexion totale D_1, une visée pyrométrique dans cet ensemble. Le creuset F repose sur un tube G en acier inoxydable 18/8 fermé à son extrémité supérieure. Un montage H permet grâce au miroir H_1

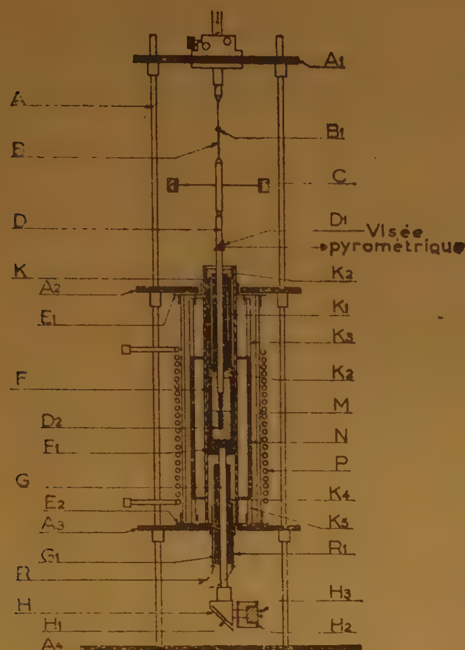


Fig. 2.

de mesurer le rayonnement du fond du tube G avec une pile thermoélectrique H_3 ajustée dans un boîtier à circulation d'eau H_2. Le four est constitué par un ensemble de tubes réfractaires concentriques maintenus par les deux joues E_1 et E_2 s'adaptant dans les flasques A_2 et A_3. Le tube extérieur en silice fondue M porte l'enroulement haute fréquence P (tube de cuivre avec circulation d'eau). Autour du creuset F, on trouve un tube en réfractaire alumineux K, puis le tube de graphite N maintenu en place par des réfractaires K_3 et K_5 et noyé dans de l'alumine en poudre. Différents diaphragmes K_2 et des tubes concentriques K_1 et K_4 limitent au-dessus du creuset les pertes par rayonnement tout en laissant libre le passage du tube D. Le creuset est aisément démontable, car l'ensemble F, F_1 et G peut s'enlever par le haut du four une fois le joint étanche G_1 dévissé. Deux ajustages R terminés par de petits tubes réfractaires R_1 permettent d'établir un courant d'azote pur à l'intérieur du tube K pour entraîner l'oxyde de carbone provenant de l'oxydation du graphite.

Creuset et cylindre intérieur du viscosimètre.

Le problème le plus délicat à résoudre pour les mesures de viscosité des laitiers métallurgiques est de trouver un matériau pour construire les parties du viscosimètre en contact avec la scorie. Le cas des laitiers riches en FeO rend le problème difficile par l'exclusion du graphite et du platine. Ce dernier est détérioré rapidement lorsque FeO est le constituant principal. R. HAY [26], H. TOWERS [64], H. R. LILLIE [40], E. PRESTON [52] et J. S. MACHIN [43, 44] utilisent un appareillage en platine, solution parfaite pour l'étude de laitiers contenant peu ou pas du tout d'oxyde ferreux.

C. H. HERTY [30, 31] et E. DIEPSCHLAG [8] prennent des creusets de graphite ce qui, dans le cas de HERTY [29, 30, 31] (système SiO_2 - CaO - CaF_2) rend ses mesures critiquables en raison de l'évolution de la composition du laitier pendant le chauffage. J. R. RAIT, MC MILLAN et R. HAY [53] pour mesurer la viscosité dans le système MnO-SiO_2 utilisent des creusets de molybdène. Une atmosphère réductrice est alors nécessaire.

L'utilisation du fer ARMCO ne présente aucune difficulté économique et permet, grâce à un usinage précis, l'interchangeabilité des différentes pièces de l'appareil.

Pour fixer les dimensions du creuset et du cylindre intérieur du viscosimètre, trois ordres de considérations entrent en jeu :

— Suivant les tolérances de mise au point (centrage), le régime hydrodynamique (type : COUETTE) conduit à des conditions pour les rayons des cylindres.

— La variation de composition du laitier fondu par attaque du creuset rend nécessaire la meilleure utilisation de ce dernier.

— La nécessité d'obtenir une température homogène impose une limite supérieure aux dimensions de l'appareillage.

La plupart des auteurs modernes opérant à haute température utilisent des appareillages dont le rapport $\frac{r_2}{r_1}$ varie entre 2,5 et 6,4 avec le plus de faveur pour le rapport 3.

L'attaque du creuset de fer par les mélanges étudiés n'est pas négligeable. Pour réduire le plus possible cet effet de contamination, il convient d'avoir un rapport $\frac{V}{S}$ aussi grand que possible.

Si l'on ne veut pas avoir un four de trop grandes dimensions (avec les sujétions de puissance et d'encombrement qui en résultent), il est nécessaire de limiter la masse destinée à être portée à haute température. Pour ne pas perdre l'avantage du mode de chauffage utilisé (qui permet des faibles inerties thermiques), nous sommes conduits à prendre des creusets de dimensions légèrement inférieures à celles qui sont choisies par la majorité des auteurs.
Creuset : diamètre intérieur 25 ± 0,1 mm.
Plongeur : diamètre extérieur 6 ± 0,02 mm.

Mode de chauffage.

Le chauffage par résistance (platine, molybdène, graphite, globar, etc...) est de loin le plus couramment utilisé. Compte tenu du domaine de température envisagé (1.000° C à 1.450° C) et de l'appareillage en fer, un élément chauffant en graphite reste la solution la plus économique. Comme il est visible sur la figure 5, un tube de graphite N isolé du creuset par un réfractaire alumineux K est porté à haute température par induction. L'énergie électrique (fréquence 60 kc environ) est fournie par un éclateur de conception classique ([56]). Le balayage d'azote pur par les orifices R'_1 permet de limiter l'action carburante du graphite, malgré la diffusion de l'oxyde de carbone au travers des réfractaires. L'expérience prouve, par une bonne tenue des creusets en fer, que l'atmosphère reste légèrement réductrice.

Pour la signification même des mesures, il est très important que la température du laitier soit homogène. La mauvaise conductibilité thermique de celui-ci nécessite une zone isotherme importante dans le four. Le profil thermique du four (2) obtenu par une exploration de ce four en état de régime par un couple platine-platine rhodié montre une région d'environ 12 cm isotherme à ± 5° C.

Un des avantages du chauffage par induction à haute fréquence est la réalisation commode de différents montages d'inerties thermiques moyennes ou faibles. La géométrie simple de ces fours permet un bon accord entre le calcul de leurs caractéristiques thermiques et les résultats expérimentaux.

La théorie élémentaire qui ne tient pas compte de la transmission de la chaleur à travers la paroi du four est insuffisante pour interpréter ces résultats. G. Ribaud ([57], [58]), dans une étude poussée du problème, montre les deux phases du phénomène :

— la phase initiale correspond à la propagation du front de température dans la paroi, elle est caractérisée par une variation parabolique de la température θ prise à une abscisse x en fonction du temps t ;

— la seconde phase est caractérisée par une variation exponentielle de la température θ en fonction du temps t (donc par une constante de temps τ').

Les constantes du temps τ' calculées sont en bon accord avec les valeurs obtenues à partir des pentes des droites expérimentales.

	Temps de pénétration (τ calculé)	Constantes de temps τ'	
		calculé	mesuré
Four 1........	28 sec. ($e_1 = 1$ cm)	53 mn ($e_1 = 1,2$ cm)	51 mn
Four 2	7 sec. ($e_2 = 0,5$ cm)	22 mn ($e_1 = 0,5$ cm)	19 mn

Le montage (2) a un temps de réponse très court (7 secondes) ; les modifications de régime électrique seront très rapidement sensibles au récepteur thermométrique (pile thermoélectrique). Par contre, les fluctuations importantes de puissance du générateur peuvent être gênantes et rendre le montage (1) plus commode dans ce cas.

Après un changement de régime électrique correspondant à une variation $\Delta\theta_r$ de la température de régime, il suffira d'attendre 40 minutes avec le montage (2) (une heure cinquante minutes avec montage (1) pour atteindre les 87 % de l'intervalle $\Delta\theta_r$. Ces valeurs sont obtenues grâce aux constantes de temps τ' du tableau précédent. En général, on opère de façon sensiblement différente pour réduire encore les temps de mise en régime : une série de mesures d'amortissement et les lectures au pyromètre optique demandent 15 à 20 minutes pendant lesquelles la température du creuset doit rester stable à ± 2° C (précision des visées pyrométriques). Après une variation de puissance correspondant à un écart de 20°, cette condition de stabilité à ± 2° C sera réalisée après 30 minutes pour le four (2). Si le saut de puissance correspond à 50°, il faudra attendre environ 45 minutes pour obtenir le même résultat.

Ces dispositions permettent (malgré l'absence de régulation) la meilleure utilisation du viscosimètre pour obtenir un ensemble de déterminations isothermes (soit environ 10 à 15 mesures) suffisant pour un tracé cohérent des courbes viscosité-température.

Etalonnage du viscosimètre.

L'étalonnage du viscosimètre se fait sans difficulté grâce à deux huiles de viscosité connues : des huiles

« cylindres » fournies par la Compagnie Française de Raffinage.

Le creuset standard est situé dans un calorimètre dont la température reste stable à ± 0,2° C, la température de l'huile est mesurée avec des couples fer/constant.

La courbe expérimentale $\mu = f(\delta)$ est en accord avec la relation linéaire $\mu_L = \frac{\sqrt{IC}}{\pi MK} \delta$.

Une des difficultés expérimentales signalée par de nombreux auteurs : la mesure de la profondeur d'immersion du plongeur est résolue par la présence d'un raccordement de faible diamètre (3 mm) entre le plongeur (cylindre de 6 mm de diamètre et 15 mm de haut) et le tube cylindrique D.

La correction d'extrémité est, dans cette technique expérimentale, comprise dans l'étalonnage. Il se trouve dans le creuset 60 à 70 gr. de laitier soit environ 3 cm de liquide. Entre le fond du creuset et l'extrémité du plongeur, il subsiste donc environ 1 cm de liquide. La correction d'extrémité est, dans ces conditions, indépendante des petites variations de cette distance.

Mesure de la température.

Pour sa facilité de mise en œuvre, la plupart des auteurs LILLIE [40], GILARD [18], PRESTON [52], ENDELL [11], NICHOLLS [50], RAIT et HAY [53], GLEDHILL [19], KOZAKEVITCH [37] utilisent des couples thermo-électriques pour la mesure de la température. Les couples platine-platine rhodié évoluent dans le domaine des températures exploré (jusqu'à 1.450° C). Leur protection, leurs étalonnages fréquents diminuent beaucoup leur facilité d'emploi. Les couples W/Mo sont d'un emploi délicat et nécessitent une atmosphère d'hydrogène. En général, le couple est situé sous le creuset du viscosimètre. Il est alors nécessaire d'effectuer une correction pour évaluer la température vraie du laitier. Disposer le couple au-dessus du laitier ainsi que le fait P. KOZAKEVITCH ne permet pas d'échapper à cette difficulté.

HERTY [29] mesure avec un pyromètre à radiation la température de surface du laitier. Cette méthode présente plusieurs points faibles :

— on mesure une température de surface sans connaître son facteur d'émission ;

— la présence de fumées est gênante ;

— les difficultés des mesures précises de température par rayonnement total sont bien connues.

F. HARTMANN [25] opère par visée pyrométrique dans l'axe de son appareil, mais obtient une mauvaise précision.

Nous utilisons le cylindre intérieur du viscosimètre comme tube de visée pyrométrique. Ce tube ayant un diamètre intérieur de 6 mm et environ 6 cm de long dans la zone de température homogène du four donne une excellente approximation d'un corps noir. En effet, d'après les calculs et les mesures de M. MICHAUD [49], l'erreur est inférieure à 0,2 %. On mesure ainsi la température vraie du laitier au voisinage du cylindre en mouvement, c'est-à-dire là où son influence est prépondérante sur la mesure de viscosité. Le manque de continuité des mesures par pyrométrie optique est souvent un inconvénient. Pour y pallier, nous obtenons en plus une lecture continue grâce à une pile thermo-électrique visant le fond d'un tube fermé en acier inoxydable supportant le creuset. L'indication de la pile thermo-électrique permet de suivre l'évolution thermique du four pendant les mesures d'amortissement entre deux lectures au pyromètre optique.

Un travail précédent [65] nous a amené à chiffrer une évaluation du nombre de lectures à effectuer au pyromètre optique pour obtenir, dans des conditions de visées données, une précision déterminée affectée d'un degré de certitude fixé à l'avance. La source visée — intérieur du plongeur D_2 — est de petite dimension (orifice de 6 mm de diamètre) et rayonne sous un petit angle solide (demi-angle plan de un demi degré environ). Avec un pyromètre classique, on obtient une image très petite, il en résulte une grande dispersion des mesures. Environ 50 visées sont nécessaires pour obtenir, à 1.500° C, une précision de ± 1° au seuil significatif de 99 %. Ceci conduit à utiliser un pyromètre optique de précision à fort grossissement. Cet appareil est décrit en détails dans le *Traité de Pyrométrie Optique* de G. RIBAUD [55] (p. 316). Il suffit d'une dizaine de visées pour obtenir la même précision avec le même seuil de signification.

MESURES DE VISCOSITÉ DE LAITIERS SYNTHÉTIQUES RICHES EN OXYDE FERREUX (II)

par G. URBAIN (Ing. E. P. C. I.)

Manuscrit reçu le 6-2-52

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

Pour éprouver l'appareillage décrit précédemment (première partie, *Journal de Chimie Physique*, t. 49, p. 312, 1952), on trace les courbes viscosité-température de quelques laitiers synthétiques appartenant au système $FeO-SiO_2$. Les renseignements fournis par les variations de viscosité et les courbes de refroidissement sont en accord avec les résultats de BOWEN et SCHAIRER concernant l'analyse thermique de ce système, et avec ceux de P. P. KORAKEVITCH pour ce qui est des mesures de viscosité. On trace ensuite les courbes isothermes d'égale viscosité pour la partie du diagramme $FeO-SiO_2-TiO_2$ accessible à cet appareillage.

4. MESURES DE VISCOSITÉ DE LAITIERS SYNTHÉTIQUES APPARTENANT AU SYSTÈME $FeO-SiO_2$

Bibliographie.

Il est logique de commencer les essais sur un appareillage nouveau par l'étude de laitiers synthétiques appartenant à un système connu tant au point de vue analyse thermique qu'au point de vue mesure de viscosité. En effet, BOWEN et SCHAIRER (6) donnent une analyse thermique du système FeO SiO_2 qui semble plus vraisemblable que les résultats antérieurs de HERTY (29). Après quelques déterminations faites au voisinage de la fayalite par B. P. SELIVANOV et V. M. SHPEIZMAN (60) en 1937, la viscosité des mêmes laitiers est mesurée de façon systématique par P. P. KOZAKEVITCH, S. P. LEIBA et E. P. KOMAR (37) avec un viscosimètre rotatif.

Préparation des laitiers synthétiques.

Les matières premières FeO et SiO_2 sont obtenues de façon classique. La calcination au four électrique à 800° C pendant 15 minutes de l'oxalate ferreux fournit un FeO pulvérulent contenant quelques % d'oxyde ferrique (il faut prendre quelques précautions pour éviter le contact de l'air). La silice est du sable lavé, broyé, passant au tamis 200 et contenant moins de 10^{-3} de TiO_2 et d'oxydes de fer.

Le mélange en proportions convenables de SiO_2 et de FeO est moulé à la presse en forme de bâtonnets, puis, après séchage, fondu au chalumeau oxy-acétylénique. Avec un dispositif expérimental convenable, on peut obtenir une flamme « neutre » ainsi qu'une vitesse de fusion constante. Après broyage du produit fondu et analysé, il est utilisable dans le viscosimètre.

Composition et analyse des scories.

Les échantillons pris avant et après chaque série de mesures sont analysés de la façon suivante :

— dosage du fer libre (méthode au chlorure mercurique) ;
— dosage du FeO (dosage volumétrique après une attaque sulfurique-fluorhydrique en atmosphère de CO_2) ;
— dosage du fer total (volumétrie ZIEMERMANN-REINHARDT) ;
— dosage de la silice (gravimétrie).

Ces analyses permettent d'avoir la composition des laitiers synthétiques et de la mettre sous la forme suivante :

SiO_2 Fe FeO Fe_2O_3

La teneur en fer Fe^{+++} varie peu et semble difficile à réduire. Il est possible de simplifier les résultats d'analyse en groupant les teneurs en Fe^{++} et Fe^{+++}. Le tableau I rassemble les analyses des laitiers étudiés :

TABLEAU I

Produits	Analyse complète			Composition approchée % poids	
	Fe	FeO	Fe_3O_3	SiO_2	FeO
S_{10}	0,4	87	1,5	11,5 ± 0,2	88,3 ± 0,2
S_{22}	0,9	75	2,7	21,7	77,4
S_{25}	0,5	71	1,1	24,8	72
S_{30}	1,5	67,5	0,85	29,7	68,2
S_{33}	0,4	65,7	0,7	33,4	66,4
S_{36}	1,1	61	2,35	36	63
S_{38}	0,3	60,4	1,1	38,1 ± 0,2	61,4 ± 0,2

L'expérience montre que sont seuls accessibles aux mesures dans notre appareillage les mélanges ayant entre 5 et 38 % de SiO_2 en poids.

La présence de globules de fer libre est évitée dans les produits initiaux par triage magnétique, mais elle semble inévitable dans les laitiers au cours des mesures. Ce fer libre est dû à la réaction :



$$3\ FeO \leftrightharpoons Fe + Fe_3O_4$$

La présence de silice déplace l'équilibre vers la formation de FeO, stabilisé, sous forme de silicate de fer.

En toute rigueur, les compositions étudiées appartiennent au système ternaire $FeO\text{-}Fe_2O_3\text{-}SiO_2$, mais la concentration en Fe_2O_3 reste faible pour ces laitiers. La fayalite, ainsi que FeO, ont des points de fusion non congruents. La fusion de la fayalite s'accompagne d'une libération de fer libre et de Fe_2O_3. 0,75 % Fe et 2,25 % Fe_2O_3 d'après BOWEN et SCHAIRER.

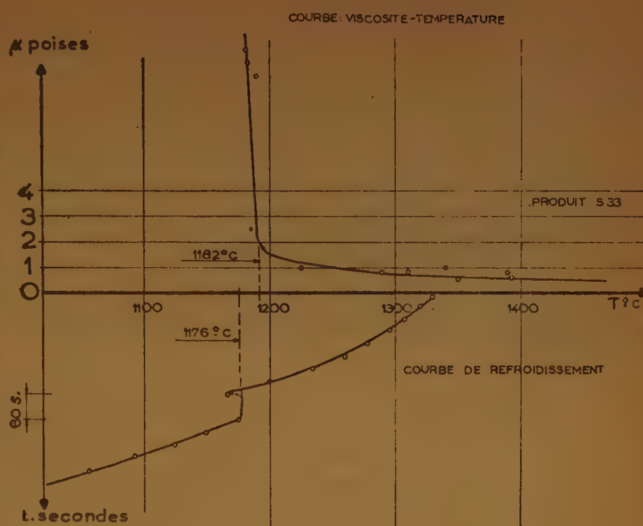


Fig. 3.

Conduite des mesures de viscosité.

Après avoir placé dans le creuset les produits fondus obtenus précédemment, on chauffe l'ensemble à la température maximum (1.450° C) pour obtenir un laitier homogène. On en prélève ensuite un échantillon à l'aide d'une tige en fer ARMCO. Pendant le chauffage, la température est mesurée à l'aide d'un pyromètre standard. La mise en place du dispositif oscillant et sa descente dans le four demandent quelques précautions. La mesure précise de la température est obtenue par visées avec un pyromètre de précision à fort grossissement.

Une fois le four en régime stable, on lit les amplitudes prises par le spot toutes les dix, toutes les cinq ou toutes les périodes suivant l'amortissement. Une cellule photoélectrique reliée à un compteur décimal permet de se libérer de la sujétion du comptage des oscillations successives.

Un contrôle immédiat de la validité de ces lectures est obtenu en portant les amplitudes successives $a_1, a_2 \ldots a_n$ en fonction de leur ordre sur un graphique à coordonnées semi-log. Un ensemble de lectures significatives à température stable correspond à une famille de droites parallèles dont la pente donne le décrément log. : δ qui permet avec la courbe d'étalonnage d'obtenir la viscosité en poises.

Influences de la température et de la composition des scories sur leur viscosité.

La figure 3 montre un aspect caractéristique des courbes viscosité-température des mélanges étudiés. On se rend compte grâce à la courbe de refroidissement tracée sur le même graphique de l'étroite corrélation entre les mesures de viscosité et l'analyse thermique. K. G. KOUMANIN [36] avait déjà mentionné cette dépendance dans le cas des silicates alcalins et alcalino-terreux. Ainsi que le fait remarquer P. P. KOZAKEVITCH [37, 38], ces courbes viscosité-température peuvent être assimilées à deux portions de droites :

— une droite correspondant à une faible variation de la viscosité avec la température lorsque celle-ci est supérieure à celle du liquidus. Cette portion de courbe est caractérisée par une excellente reproductibilité des mesures ;

— une droite correspondant à une très rapide variation de la viscosité, non seulement avec la température, mais encore avec le temps. Les mesures n'y sont pas reproductibles et l'on constate une évolution importante de la viscosité avec le temps malgré une température maintenue constante.

Ainsi que P. NICHOLLS [50] l'a indiqué, on peut schématiser ces aspects en décrivant l'évolution de la viscosité lorsque le laitier décrit un cycle thermique.

Dans le tableau II figurent seules les viscosités en poises correspondant à des laitiers homogènes (liquides newtoniens). La température du point anguleux est indiquée entre parenthèses lorsqu'elle est bien déterminée.

A partir des courbes viscosité-température tracéee pour chaque mélange étudié, il est possible de suivre l'évolution de la viscosité à une température donnés suivant la composition. La figure 4 rassemble ces résultats ainsi que le diagramme $FeO\text{-}SiO_2$ suivant BOWEN et SCHAIRER [6].

Les courbes isothermes viscosité-composition sont tracées pour deux températures : 1.300° C et 1.400 C°

TABLEAU II

Température °C		1200 °C	1250°C	1300°C	1350°C	1400°C	1450°C	1500°C (extrap.)
Produit								
S_{10}				(1310 ± 5)	0,3	0,25	0,2	0,2
S_{22}	(1182 ± 2)	1	0,75	0,55	0,4	0,3	0,2	0,1
S_{25}	(1184 ± 4)	1,2	1,1	0,95	0,8	0,65	0,5	0,35
S_{30}	(1210 ± 5)		3	1,5	1	0,75	0,65	0,55
S_{33}	(1192 ± 2)	1,5	1	0,75	0,65	0,6	0,55	0,5
S_{36}				1,5	1,2	1	0,8	0,6
S_{38}	(1175 ± 5)	3,1	2,5	2,1	1,9	1,7	1,5	1,3

ainsi que la courbe obtenue pour 1.400° C par P. P. KOZAKEVITCH ([37], [38]). La présence sur ces courbes isothermes d'un maximum correspondant à la composition de la fayalite, confirme le même résultat obtenu par P. P. KOZAKEVITCH ([37]). Pour l'isotherme 1.400° C, l'amplitude de ce maximum est environ quatre fois supérieure à l'écart-type des mesures voisines ; son existence est très probable puisqu'il n'y a pas plus d'une chance sur 10^4 qu'un écart semblable soit dû aux erreurs expérimentales. En portant sur le diagramme d'analyse thermique les températures correspondant aux brusques changements de pente des courbes viscosité-température et celles des paliers de solidification des courbes de refroidissement, on voit l'accord satisfaisant de ces points avec le diagramme donné par BOWEN et SCHAIRER ([6]).

5. MESURES DE VISCOSITÉ DE LAITIERS SYNTHÉTIQUES APPARTENANT AU SYSTÈME TERNAIRE FeO-TiO_2-SiO_2

Généralités. — Bibliographie.

Plusieurs procédés métallurgiques utilisent l'influence de l'oxyde de titane sur les scories fondues. De nombreuses études ont été faites pour mesurer l'effet « fluidifiant » des additions de TiO_2. M. P. VOLAROVITCH et L. V. ZVEREV ([69]), puis F. HARTMANN ([25]), L. V. ZVEREV ([74]) et I. P. SEMIK ([61]) mesurent ainsi la viscosité de produits complexes après des additions de 10 % à 40 % de TiO_2. Les auteurs tirent certainement de ces travaux des renseignements pratiques : la quantité optimum de TiO_2 à ajouter à une scorie pour obtenir un effet désiré (une diminution de viscosité, un abaissement du point de solidification, une modification des

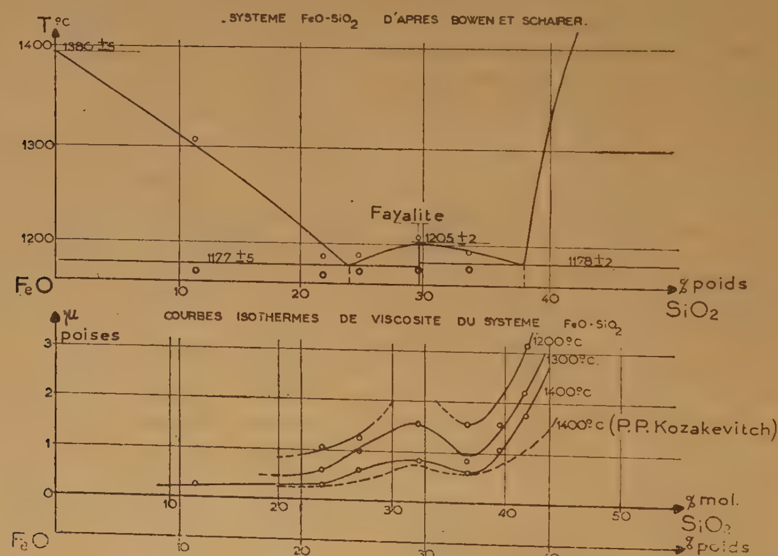


Fig. 4.

tensions superficielles laitier-métal, etc...). Mais pour la connaissance des systèmes d'oxydes comprenant TiO_2, ces résultats sont difficilement exploitables. Les résultats de P. P. Kozakevitch, S. P. Leiba et E. P. Komar [37] concernant l'addition de TiO_2 (jusqu'à 10 %) à quelques laitiers du système CaO FeO SiO_2 ont une signification plus générale. On note aussi une grande pauvreté des résultats concernant les analyses thermiques de systèmes contenant de l'oxyde de titane. J. Griève et J. White [23] tracent les liquidus et solidus du système FeO TiO_2 puis de l'ensemble FeO MnO TiO_2. Mais à notre connaissance, aucune étude du système FeO SiO_2 TiO_2 n'a encore été publiée. Cette incertitude sur l'aspect du liquidus est un handicap sérieux pour les mesures de viscosité et conduit à faire plusieurs essais avant de délimiter la zone du diagramme accessible à l'appareillage. Pour obtenir un laitier fondu homogène, il est nécessaire d'avoir au moins une marge de 50° entre le liquidus et la température maximum qu'il est possible d'atteindre (1.450° C). Or, bien que J. Griève et J. White indiquent pour le système FeO TiO_2 des eutectiques ayant des points de fusion compris entre 1.305° C et 1.330° C, il ne nous a pas été possible d'obtenir avec ces compositions un laitier homogène. Il est probable que l'étroitesse des dépressions eutectiques soit la cause de ces échecs.

Préparation et analyse des laitiers.

L'oxyde de titane utilisé est un produit purifié contenant de 2 à 5.10^{-3} de silice et des traces (inférieures à 10^{-3}) d'oxyde de fer. Après moulage des matières premières, leur fusion est obtenue avec un chalumeau oxy-acétylénique suivant la même méthode que pour les scories binaires.

Les échantillons prélevés avant et après chaque série de mesures permettent de fixer la composition du laitier ainsi que son évolution s'il y a lieu. Le titane est dosé par volumétrie après réduction par l'amalgame de zinc. On obtient une composition complète de la scorie sous la forme :



$$Fe - FeO - Fe_2O_3 - SiO_2 - TiO_2$$

qu'il est possible de simplifier sous une forme ternaire :



$$FeO - SiO_3 - TiO_2$$

en comptant sous forme d'oxyde ferreux la petite concentration d'oxyde ferrique toujours présente. Le tableau III rassemble les compositions de mélanges ternaires ayant permis des mesures de viscosité.

En général, les concentrations en fer libre et en oxyde ferrique diminuent avec une proportion croissante de TiO_2.

Tableau III

Produits	Analyse complète					Compos. approchée
	Fe	FeO	Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2	FeO
S_{25} T_{10}	0,4	58,2	2	26,1	10,5	60
S_{20} T_{20}	0,4	54	2,4	20,5	21	56
S_{20} T_{30}	0,4	48,8	1,6	17	32	50,6
S_{15} T_{35}	0,4	45,5	1,1	12	36	46,8
S_{10} T_{45}	0,45	42	0	10	45,4	42
S_{20} T_5	0,5	72	2,5	18,5	6	75
S_{30} T_5	0,4	63	2	27,2	6	65,2
S_{30} T_{10}	0,3	64,4	0	24,2	10,2	64,4
S_{20} T_{15}	0,3	60	2,1	21	13	62,4
S_{25} T_{20}	0,65	51,4	0,4	24,1	22,4	52

Tableau IV

Temp. °C / Produits		1150	1200	1250	1300	1350	1400	1450	1500
S_{25} T_{10} ..	(1225 °C)			1,2	1	0,9	0,8	0,7	0,6
S_{20} T_{20} ..	(1250 °C)				1	0,8	0,7	0,6	0,5
S_{20} T_{30} ..	(1280 °C)				1,5	0,7	0,5	0,4	0,3
S_{15} T_{35} ..	(1305 °C)					0,5	0,3	0,25	0,2
S_{10} T_{45} ..	(1350 °C)						0,8	0,5	0,4
S_{20} T_5 ...	(1150 °C)		1,2	0,95	0,8	0,75	0,5	0,4	0,3
S_{30} T_5 ...	(1130 °C)	1,6	1,2	1,1	1	0,9	0,8	0,7	0,6
S_{30} T_{10} ..	(1140 °C)	1,5	1,2	1	0,8	0,6	0,5	0,45	0,4
S_{20} T_{15} ..	(1220 °C)			1,1	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3
S_{25} T_{20} ..	(1330 °C)					1,8	1,2	1	0,8

Résultats expérimentaux. — Influence de la température et de la composition sur la viscosité.

Les courbes viscosité-température, comme l'avait remarqué L. V. Zverev [74], gardent une dualité très marquée :

— une zone de grande augmentation de la viscosité pour une température inférieure à celle du liquidus ;

— une région de faible diminution de la viscosité lorsque la température est supérieure à cette dernière.

C'est un aspect caractéristique pour des produits cristallisant bien. Le tableau IV rassemble les résultats des mesures de viscosité pour les dix compositions ternaires étudiées. La température du point anguleux de la relation viscosité-température est indiquée entre parenthèses. On a noté pour les scories binaires un accord satisfaisant entre cette température et celle du liquidus. Ceci permet en première approximation de tracer un liquidus probable pour une coupe du diagramme ternaire. Les courbes de refroidissement donnent quelques renseignements supplémentaires ; mais le nombre trop restreint des laitiers étudiés ne permet pas de plus amples développements sur l'aspect des liquidus et solidus du diagramme ternaire.

Les figures 5 et 6 représentent la portion du diagramme FeO TiO_2 SiO_2 accessible à notre appareillage avec les courbes d'égale viscosité pour deux températures : 1.400° C et 1.300° C. La diminution de la température provoque un rétrécissement du domaine des scories liquides sans modifier l'aspect des courbes d'égale viscosité. Le léger maximum rencontré à la composition de la fayalite (cf. fig. 4) n'est sensible que jusqu'à 10 % de TiO_2 environ. C'est aussi dans la région comprise entre 5 et 10 % de TiO_2 que doit se trouver un eutectique ternaire.

Toute la région très riche en FeO (de 100 à 70 % de FeO) présente une viscosité très faible (de 0,2 à 0,5 poise à 1.400° C) et variant peu avec la composition. Après la singularité de la fayalite, on se heurte vers les concentrations croissantes de SiO_2 à un accroissement très rapide des viscosités. Cette «barrière» abrupte est la réplique sur le diagramme des viscosités de l'ascension presque verticale du liquidus après l'eutectique à 38 % de SiO_2 (cf. fig. 4).

Fig. 5.

COURBES ISOTHERMES (T=1400°C) ET D'EGALE VISCOSITE

Fig. 6.

COURBES ISOTHERMES (T=1300°C) ET D'EGALE VISCOSI

Il ne semble pas que dans ce domaine de composition des faibles additions de TiO_2 aient une grande influence sur la viscosité. Pour des scories riches en TiO_2, l'accroissement de la viscosité isotherme semble plus modéré. Des produits ayant environ : 40 % TiO_2, 20 % SiO_2, n'ont pas pu être étudiés. Cette limitation provient de l'usage d'un appareillage en fer, nécessaire pour les laitiers riches en FeO. Il est possible que pour ces produits, ce ne soit plus un impératif. L'utilisation à la place du fer Armco de platine irridié ou de réfractaire fondu permettrait de gagner 100 à 200° donc une extension notable du domaine exploitable.

Conclusion

Après avoir présenté et discuté un viscosimètre destiné aux mesures

sur des scories riches en oxyde ferreux, il était nécessaire, avant d'utiliser cet appareil pour des déterminations originales, de mener à bien une série de mesures sur des produits connus. Ainsi les relations viscosité-température de huit laitiers synthétiques appartenant au système $FeO-SiO_2$ montrent un accord satisfaisant tant avec les plus récentes analyses thermiques qu'avec des mesures de viscosité effectuées par une méthode sensiblement différente.

Cette vérification permet ensuite d'appliquer cette technique de mesure à l'étude de la portion accessible du diagramme ternaire : $FeO-TiO_2-SiO_2$ (zone riche en FeO). Dans ce cas, les difficultés expérimentales ont limité le nombre des déterminations originales. Le fait important était de mettre au point une méthode de mesures de la viscosité applicable aux laitiers riches en oxyde ferreux.

BIBLIOGRAPHIE

(Auteurs ; abréviations du *Chemical Abstracts* ; tome, page, année.)

(1) E. N. DA C. ANDRADE et Y. S. CHIONG. — *Proc. Phys. Soc.*, 48, 247, 1936. *Proc. Phys. Soc.*, 48, 261, 1936.
(2) ARNDT. — *Z. Elektrochem.*, 13, 578, 1907.
(3) C. L. BABCOCK. — *J. Am. Ceram. Soc.*, 17, 329, 1934.
(4) H. B. DE BEAUMONT. — *C. R.*, 223, 535, 1946 ; *Thèse*, Paris.
(5) H. BLOOM, B. S. HARRAP et E. HEYMAN. — *Proc. Roy. Soc.*, 194, 23, 1948.
(6) N. L. BOWEN et J. F. SCHAIRER. — *Am. J. Sci.*, 24, 177, 1932.
(7) R. S. MC CAFFERY, CH. LORIG, I. N. GOFF, J. F. OESTERLE et O. FRITSCHE. — *Am. Inst. Mining. Met. Engrs. Tech. Pub.*, n° 383, 1931.
(8) E. DIEPSCHLAG et F. K. BUCHHOLZ. — *Archiv. Eisenhutt.*, 6, 525, 1933.
(9) C. DOELTER et H. SIRK. — *Wien. Acad.*, 120, 659, 1911 ; *Wien. Acad.*, 114, 529, 1905.
(10) K. ENDELL, W. MULLENSIEFEN et WAGENMANN. — *Metal. u. Erz.*, 30, 425, 1933 ; *Glass Teck. Ber.*, 11, 161, 1933.
(11) K. ENDELL, G. HEIDTKAMP et L. HAX. — *Arch. f. Eisenhutt.*, 10, 85, 1936.
(12) S. ENGLISH. — *J. Soc. Glass. Techn.*, 8, 205, 1924 ; *J. Soc. Glass. Techn.*, 12, 106, 1929.
(13) K. S. EVSTROPIEV et A. S. GORALNIK. — *Labor. Usine U.R.S.S.*, 5, 591, 1937.
(14) C. E. FAWSITT. — *Proc. Roy. Soc.*, 80, 290, 1908.
(15) G. R. FITTERER, J. W. LINHART, B. ROSENBAUM, J. B. KOPEC, S. POCH et W. G. WILSON. — *Acid Open Hearth Slag Fluidity and its Significance* ; *A.O.H.R.A.*, bulletin n° 1, 1945.
(16) FOUSSEREAU. — *Ann. Ch. Phy.*, 5, 241, 1885.
(17) E. FRANK et L. J. KURTZ. — *Ind. Mecan. Optiques*, U.R.S.S., 5, 5, 1935.
(18) P. GILARD, H. DUBRUL, SCOHY et PIERET. — *Bull. Soc. Chim. Belge*, 45, 131, 1936.
(19) P. K. GLEDHILL. — *Brit. Weld. Res. Ass.*, 1945.
(20) H. M. GOODWIN et R. D. MAILEY. — *Phys. Rev.*, 25, 469, 1907 ; *Phys. Rev.*, 26, 28, 1908.
(21) G. GOUDET. — *Les fonctions de Bessel*, Pub. Ecole Normale Sup., 1943.
(22) E. GREINER. — *Dissert. Iena*, 1907.
(23) J. GRIÈVE et J. WHITE. — *J. Roy. Techn. Col. Glasgow*, 4 (3), 441, 1939.
(24) J. GRIÈVE et J. WHITE. — *J. Roy. Techn. Col. Glasgow.*, 4, 660, 1940.
(25) F. HARTMANN. — *Archiv. Eisenhutt.*, 10, 45, 1936 ; *Stahl und Eisen*, 58, 1029, 1938.
(26) R. HAY. — *J. of West. Scot. Iron Steel Inst.*, 48, 89, 1942.
(27) G. HEIDTKAMP et K. ENDELL. — *Glass. Tech. Ber.*, 14, 89, 1936.
(28) HELMHOLTZ et PIOTROWSKI. — *Akad. Wiss. Wien.*, 40, 607, 1860.
(29) C. H. HERTY. — *Metalls Alloys.*, I, 883, 1930.
(30) C. H. HERTY et I. A. HARTGEN. — *Min. Met. Adv. Board Coop. Bul.*, n° 47, 1930.
(31) C. H. HERTY, I. A. HARTGEN et G. I. JONES. — *Min. Met. Adv. Board Coop. Bul.*, n° 56, 1931.
(32) HOCHBERG. — *Z. Anorg. Chem.*, 94, 317, 1916.
(33) J. HUETZ. — *C. R.*, 223, 534, 1946 ; *Thèse*, Paris.
(34) R. G. HUNTER. — *J. Am. Ceram. Soc.*, 17, 121, 1934.
(35) F. M. JAEGER et D. S. DANTUMA. — *Z. Anorg. Chem.*, 175, 1, 1928.
(36) K. G. KOUMANIN. — *Conf. Viscosité des liquides ; Acad. Sci. U.R.S.S.* 3, 66 1941.
(37) P. P. KOZAKEVITCH, S. P. LEIBA et E. P. KOMAR. — *J. de Chim. Phys.*, U.R.S.S., 13, 248, 1939 ; *Conf. viscosité des liquides ; Acad. Sci. U.R.S.S.*, 1, 279, 1941.
(38) P. P. KOZAKEVITCH. — *Rev. de Métallurgie*, 47, 201, 1950.
(39) LEGRENIER et GILARD. — *Bul. Soc. Chim. Belge.*, 34, 55, 1925.
(40) H. R. LILLIE. — *J. Am. Ceram. Soc.* : 12, 205, 1929 ; 12, 516, 1929 ; 14, 502, 1931 ; 15, 418, 1932 ; 22, 367, 1939. *Phys. Rev.*, 36, 347, 1930.
(41) C. H. LINDSLEY et E. K. FISCHER. — *J. App. Phys.*, 18, 988, 1947.
(42) LORENZ et T. KALMUS. — *Z. Physik. Chem.*, 59, 244, 1907.
(43) J. S. MACHIN et D. L. HANNA. — *J. Am. Ceram. Soc.*, 28, 310, 1945.
(44) J. S. MACHIN et TIN BOO YEE. — *J. Am. Ceram. Soc.*, 31, 200, 1948.
(45) G. E. MACWOOD. — *Physica*, 5, 374, 1938 ; *Physica*, 5, 763, 1938.
(46) T. MATSUKAWA. — *Tanig. Found. Pro. Ind. Prog.* (Osaka), Japon, 1935.
(47) MARGULES. — *Wien. Acad.*, 83, 588, 1881.
(48) O. E. MEYER. — *Ann. Physik.* : 113, 55, 1861 ; 113, 193, 1861 ; 113, 383, 1861.
(49) M. MICHAUD. — *C. R.*, 226, 999, 1948.
(50) P. NICHOLLS et W. T. REID. — *Trans. Am. Soc. Mech. Engrs.*, 62, 141, 1940.
(51) T. OKAYA et M. HASEGAWA. — *Japan J. Phys.*, 11, 13, 1936.
(52) E. PRESTON. — *J. Soc. Glass. Techn.*, 22, 45, 1938.
(53) J. R. RAIT, R. HAY et Q. C. MC MILLAN. — *J. Roy. Tech. Coll. Glasgow* : 4, 252, 1938 ; 4, 449, 1939.
(54) J. R RAIT. — *Brit. Ceram. Soc.* : 40, 157, 1941 ; 40, 205, 1941 ; 40, 232, 1941.
(55) G. RIBAUD. — *Traité de Pyrométrie optique*, 1931.
(56) G. RIBAUD. — *Les Hautes Températures en Chimie*, I, 468, 1950.
(57) G. RIBAUD. — *La France Energétique*, 7/8-1-49.
(58) G. RIBAUD. — *C. R.*, 226-140 et 204-1948.
(59) G. F. C. SEARLE. — *Cambridge Phil. Soc. Proc.*, 16, 600, 1912.
(60) B. P. SELIVANOV et V. M. SHPEIZMAN. — *Métallurgie, U.R.S.S.*, n°s 5 et 6, 1937.
(61) I. P. SEMIK. — *Bull. Acad. Sci. U.R.S.S.* : 9, 59, 1941 ; 4, 37, 1942.
(62) H. STOTT. — *J. Soc. Glass. Techn.*, 9, 207, 1925.

(63) H. Stott, E. Irvine et D. Turner. — *Proc. Roy. Soc.*, 108, 154, 1925.
(64) H. Towers et J. M. Gworek. — *J. West. Scotland Iron Steel Inst.*, 51, 123, 1943.
(65) G. Urbain. — *Rev. Optique*, 30, 32, 1951.
(66) H. Villat. — *Leçons sur les fluides visqueux*, 1943.
(67) M. P. Volarovitch. — *J. App. Phys. U.R.S.S.* : 5, 185, 1928 ; 5, 53, 1928.
(68) M. P. Volarovitch. — *J. Chim. Phys. U.R.S.S.*, 31, 478, 1934.
(69) M. P. Volarovitch et L. Zverev. — *Koll. Z.*, 71, 159, 1935.
(70) E. W. Washburn, E. E. Libman et Shelton. — *Univ. Illinois Eng. Exp. Bull.*, n° 140, 1924.
(71) A. Wimmer. — *Dissert. Aachen*, 1922.
(72) A. Wimmer et H. Thielmann. — *Stahl und Eisen*, 47, 389, 1927.
(73) A. Wimmer et P. Oberhoffer. — *Stahl und Eisen*, 45, 969, 1925.
(74) L. V. Zverev. — *Conf. Viscosit. Acad. Sci. U.R.S.S.*, I, 271, 1941.
(75) Zvyeroev et Kaufman. — *La Métallurgie Soviëtique*, 1937.

SUR LES FORCES DE DISPERSION ENTRE MOLÉCULES POLYATOMIQUES GLOBULAIRES

par Georges THOMAES
Faculté des Sciences de l'Université Libre de Bruxelles

Manuscrit reçu le 14-2-52

RÉSUMÉ

L'auteur montre que même pour des substances globulaires polyatomiques simples comme CF_4 et SF_6, on ne peut calculer l'énergie d'interaction de Van der Waals à des distances de l'ordre des dimensions des molécules, à partir des lois de force à symétrie sphérique. Il faut tenir compte de la localisation des centres responsables de l'interaction par forces de dispersion. En procédant de cette manière, on arrive à un bon accord entre la loi d'interaction déduite des mesures du second coefficient du viriel et celle calculée par les formules usuelles de Slater-Kirkwood.

Lorsque l'on étudie le comportement physico-chimique de molécules globulaires du type CX_4 ou SX_6..., on considère généralement le champ d'interaction comme étant à symétrie sphérique.

Nous avons examiné l'influence de la localisation des centres d'interaction sur les forces de dispersion pour deux substances de ce type : CF_4 et SF_6. Le second coefficient du viriel de ces deux substances a été étudié expérimentalement par Mac Cormack et Schneider : 1) qui en ont déduit les courbes d'interaction de Van der Waals. L'interaction est constituée ici, d'une part par les forces de dispersion et d'autre part par les forces répulsives à courte portée.

L'évaluation théorique des forces de dispersion peut se faire à partir des expressions déduites de la mécanique quantique par différents auteurs [2].

Nous avons tenu compte dans nos calculs de deux termes : le terme d'interaction dipôle-dipôle et le terme dipôle-quadrupôle.

Pour le premier de ceux-ci, nous avons choisi l'expression approchée de Slater-Kirkwood liant directement la dispersion à la polarisabilité α :

$$\mu = -\frac{3}{2}\, \mathrm{ets} \left(\frac{N\alpha^3}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (1)$$

dans laquelle $\hbar = h/2\pi$ est la constante de Planck, *N* le nombre d'électrons périphériques et *M* la masse de l'électron.

Pour le terme dipôle-quadrupôle dont la contribution est, en général, faible (< 10 %), nous avons utilisé l'expression simplifiée de Margenau [2] déduite de l'étude de l'interaction de deux oscillateurs harmoniques et isotropiques :

$$\mu' = -\frac{15}{4}\, \hbar^2 \frac{\alpha^2}{M} \qquad (2)$$

Le terme de répulsion n'étant pas connu, nous avons admis une loi du type νr^{-n}. Le choix de la valeur de *n* n'influant pas sensiblement l'allure de la courbe d'interaction, nous avons adopté la valeur $n = 12$. On ajuste alors le facteur de répulsion ν de telle sorte que la courbe d'interaction :

$$\varepsilon(r) = -\frac{\mu}{r^6} - \frac{\mu'}{r^8} + \frac{\nu}{r^{12}} \qquad (3)$$

corresponde le mieux possible à la courbe déduite des mesures du second coefficient du viriel B(T) lié à $\varepsilon(r)$ par :

$$B(T) = -2\pi N \int_0^\infty (1 - e^{-\varepsilon(r)/kT}) r^2 \, dr \qquad (4)$$

Mac Cormack et Schneider donnent pour CF_4 et SF_6 des valeurs des paramètres μ, ν et *n* qui conduisent à des potentiels d'interaction représentés par les courbes « a » des figures 2 et 3. Nous avons ajusté sur ces courbes l'expression théorique du potentiel d'interaction obtenu à l'aide de (1), (2) et (3) de deux manières différentes :

1) Tout d'abord, en supposant les molécules ponctuelles et en appliquant les équations 1 et 2, on obtient pour CF_4 et SF_6 les courbes « b » des figures 2 et 3. La polarisabilité statique α_0 est obtenue à partir des valeurs d'indice de ces substances à l'état gazeux [3].

En supposant que l'indice suive la loi de Biot : $n = A + B\lambda^{-2}$, on obtient pour la polarisabilité :

$\alpha\ CF_4 = 3{,}67.10^{-24}\ cm^3$ $\alpha\ SF_6 = 4{,}56.10^{-2}\ cm^3$

En ajustant le terme répulsif en r^{-12}, on obtient les courbes « c ». Celles-ci ont été ajustées exactement

en r_0. Malgré l'incertitude sur cette valeur, on voit qu'il est impossible de faire coïncider les courbes « a » et « c » aux environs du minimum de potentiel.

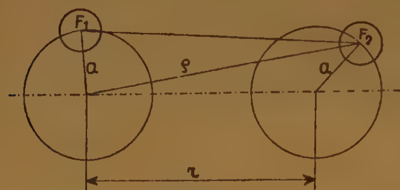


Fig. 1.

2) En tenant compte de la localisation des atomes composant les molécules envisagées, on peut obtenir un accord satisfaisant avec l'expérience. CF_4 et SF_6 sont constitués par un atome central autour duquel sont disposés des atomes de F suivant un tétraèdre ou un octaèdre. La distance entre l'atome central et les F nous est donnée par la somme des rayons covalentiels de VAN DER WAALS.

PAULING [4] indique pour ces valeurs :

$a_1 \equiv C - F = 1{,}43$ Å $\quad a_2 \equiv S - F = 1{,}68$ Å

Comme la dispersion est un phénomène additif, on traite séparément l'interaction de deux F gravitant sur deux sphères de rayon a, dont les centres sont distants de r, figure 1. On évalue tout d'abord l'énergie moyenne d'interaction entre un atome fixe, F_2, de la molécule 2 et un atome F_1 de la molécule 1, que l'on déplace à la surface de la sphère de rayon a. Celle-ci est donnée par :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{4\pi a^2}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \varepsilon(\delta)\, a^2 \sin\theta\, d\theta . d\varphi$$

avec $\varepsilon(\delta) = r^{-n}$ et $n = 6,8,12$.

Le résultat s'exprime sous forme d'une loi d'interaction en fonction de la distance ρ séparant le centre de la molécule 1 de l'atome F_2. On effectue ensuite une moyenne semblable sur toutes les positions de F_2 à la surface de la seconde sphère de rayon a.

Le calcul conduit à remplacer les fonctions r^{-6}, r^{-8} et r^{-12} des lois initiales par les fonctions suivantes :

Pour la dispersion dipôle-dipôle, $\frac{1}{r^6}$ donne :

$$-\frac{1}{2}\left[-\frac{a}{3r^4}\left(\frac{1}{\alpha^3}-\frac{1}{\beta^3}\right)-\frac{1}{4ar^3}\left(\frac{1}{\alpha^2}-\frac{1}{\beta^2}\right)\right] \quad (5)$$

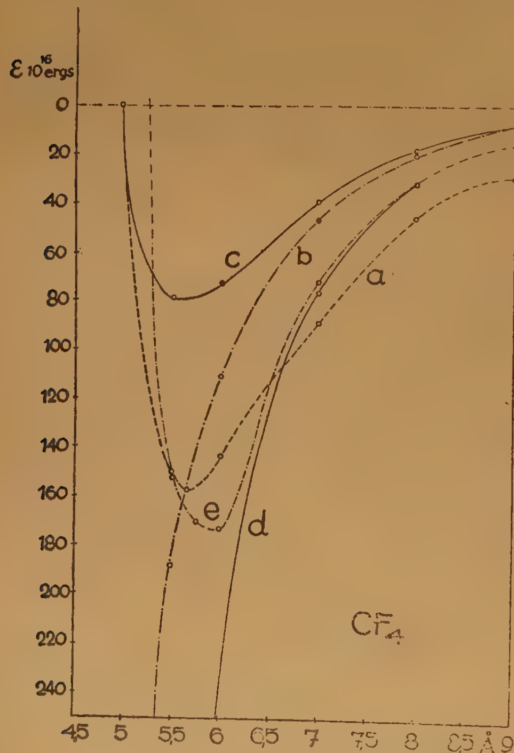


Fig. 2.

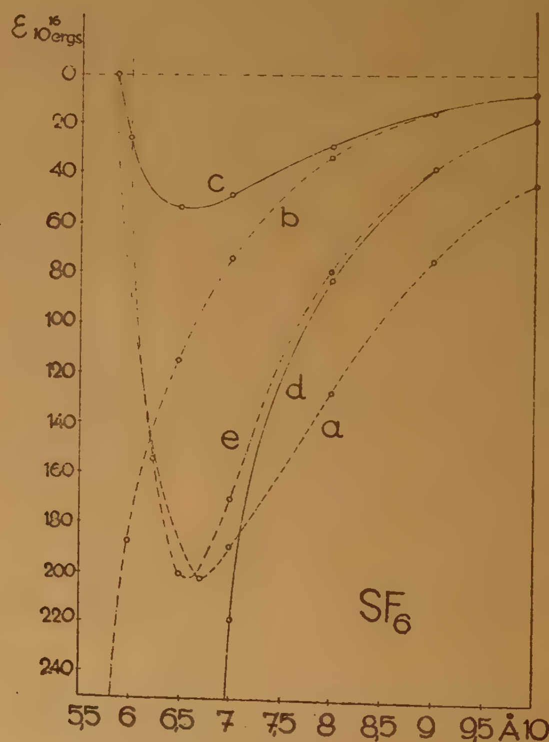


Fig. 3.

pour la dispersion dipôle-quadrupôle, $\frac{1}{r^8}$ devient :

$$-\frac{1}{6}\left[-\frac{a^3}{r^6}\left(\frac{1}{\alpha^5}-\frac{1}{\beta^5}\right)-\frac{a}{2r^5}\left(\frac{1}{\alpha^4}-\frac{1}{\beta^4}\right)-\frac{1}{2\,ar^4}\left(\frac{1}{\alpha^3}-\frac{1}{\beta^3}\right)\right] \qquad (6)$$

et pour la répulsion en r^{-12} :

$$\frac{1}{2}\left[-4{,}17\frac{a^7}{r^{10}}\left(\frac{1}{\alpha^9}-\frac{1}{\beta^9}\right)-9{,}4\frac{a^5}{r^9}\left(\frac{1}{\alpha^8}-\frac{1}{\beta^8}\right)-7{,}4\frac{a^3}{r^8}\left(\frac{1}{\alpha^7}-\frac{1}{\beta^7}\right)-2{,}33\frac{a}{r^7}\left(\frac{1}{\alpha^6}-\frac{1}{\beta^6}\right)-\frac{1}{10\,r^6}\left(\frac{1}{\alpha^5}-\frac{1}{\beta^5}\right)\right]$$

α et β étant mis pour $\alpha \equiv r + 2a$; $\beta \equiv r - 2a$.

Afin de mieux faire ressortir l'importance des facteurs de structure, nous avons réuni dans les tableaux I et II, les valeurs obtenues pour les différents termes des équations d'interaction suivantes :

$\varepsilon(r) = \nu\, S(r) - \mu\, P(r) - \mu' P'(r)$ système ponctuel

$\varepsilon(r) = \nu\, \Sigma(r) - \mu\, \pi(r) - \mu'\, \pi'(r)$ système structural

dans lesquelles les premiers termes sont les termes répulsifs, les seconds les termes de dispersion dipôle-dipôle et les troisièmes les termes dipôle-quadrupôle. L'examen de ces valeurs, ainsi que des courbes représentant les fonctions 5 et 6 (figures 4 et 5) montre qu'en opérant comme nous l'avons fait, on amplifie considérablement les fonctions de *r* aux distances de l'ordre du puit de potentiel.

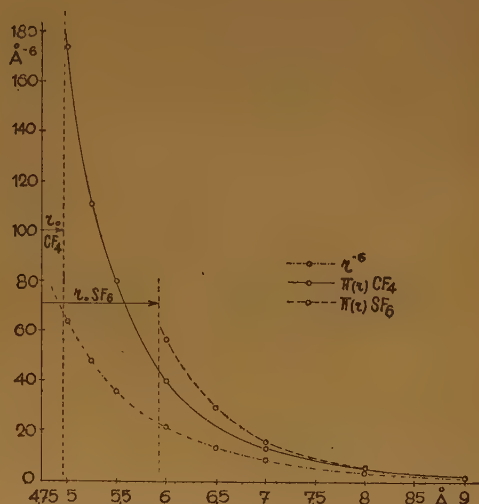


Fig. 4.

Cette caractéristique s'accentue quand *n* croît, ce qui a pour conséquence immédiate d'augmenter l'importance relative du terme de dispersion en r^{-8} par rapport au terme en r^{-6}.

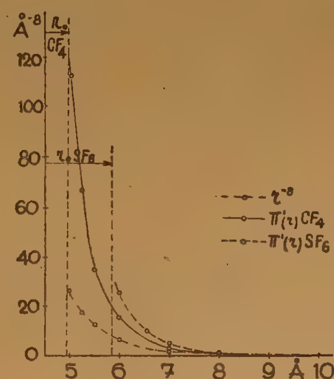


Fig. 5.

TABLEAU I, CF_4

f(r) \ rÅ	5	5,25	5,5	6	7	8	
P(r)	64,5	47,8	36,2	21,4	8,94	3,89	10^{-6}
π(r)	173,5	110,5	80,5	40,0	13,0	5,41	10^{-6}
P'(r)	2,63	1,73	1,23	0,603	0;178	0,0603	10^{-6}
π'(r)	11,32	6,65	3,46	1,54	0,338	0,0968	10^{-6}
S(r)	40,6	22,8	13,2	4,57	0,794	0,155	10^{-10}
Σ(r)	4157	1452	555	107	6,9	2,03	10^{-10}

TABLEAU II, SF_6

f(r) \ rÅ	6	6,5	7	8	9	10	
P(r)	21,4	13,25	8,95	3,69	1,88	1,00	10^{-6}
π(r)	57,0	29,7	16,6	6,26	2,75	1,35	10^{-6}
P'(r)	0,603	0,314	0,178	0,0603	0,0232	0,010	10^{-6}
π'(r)	2,53	1,03	0,465	0,123	0,040	0,0143	10^{-6}
S(r)	4,57	2,82	0,794	0,155	0,039	0,010	10^{-10}
Σ(r)	408	72	18	1,25	0,174	0,049	10^{-10}

Pour le terme de répulsion, on obtient aux petites distances des valeurs environ 100 fois plus grandes qu'à partir de r^{-12}, ce qui se traduit lors de l'établis-

sement des courbes de potentiel par une pente très raide fort proche de ce qu'on obtient à partir du modèle de sphères incompressibles.

Le calcul théorique de μ et μ' à partir de (1) et (2) nécessite la connaissance de la polarisabilité des particules en interaction.

Les F étant liés covalentiellement à l'atome central, on peut assimiler ceux-ci à des atomes de néon qui est le gaz rare correspondant.

Mais l'erreur que l'on commet ainsi doit être considérable, étant donné la mobilité de l'électron de liaison. Il est préférable d'envisager le problème de la façon suivante :

Dans le cas de CF_4 par exemple, la molécule sera du point de vue de la polarisabilité, assez semblable à quatre atomes de configuration électronique correspondant à F^- (abstraction faite du caractère ionique) disposés suivant un tétraèdre autour d'un atome de C. Il est à supposer que l'erreur que l'on commet, en négligeant la contribution du C est négligeable.

Un raisonnement identique s'applique à SF_6. La polarisabilité des F^- nous est donnée, à partir de considérations sur l'additivité de la réfraction ionique des sels en solution diluée par FAJANS et JOOS ([5]).

La valeur moyenne de $1{,}0 . 10^{-24}$ cm^3 qu'ils obtiennent, correspond à celle que l'on peut déduire de la polarisabilité de Na^+ calculée par BORN et HEISENBERG ([3]).

A l'aide des relations (1) et (2), on calcule les coefficients μ et μ' correspondant à la dispersion F...F

$\mu = 35{,}4 . 10^{-80}$ ergs cm^6 $\quad \mu' = 4{,}54 . 10^{-75}$ ergs cm^8

TABLEAU III

	μ ponct. (10¹² ergs Å⁶)	μ struct.	μ' ponct. (10¹² ergs Å⁸)	μ' struct.
CF_4	— 500	— 566	— 612	— 726
SF_6	— 850	— 1275	— 963	— 1635

Les coefficients de dispersion entre molécules se déduisent des précédents en les multipliant par le nombre de possibilités d'interaction entre les F des deux molécules, c'est-à-dire n^2, n étant le nombre de F dans la molécule. A titre de comparaison, nous avons réuni dans le tableau III les valeurs obtenues de cette manière à celles déduites d'un modèle de molécule ponctuel. Les énergies de dispersion totale $\mu\pi + \mu'\pi'$ sont représentées dans les figures 2 et 3 par les courbes « d ».

On remarque que les courbes « b » et « d » divergent assez fortement aux distances de l'ordre du puit de potentiel. Ceci provient essentiellement de la loi en r utilisée. La valeur des coefficients μ n'influe pas sensiblement sur l'allure de ces courbes. En ajoutant, à la dispersion totale, un terme de répulsion νr^{-12}, on obtient après ajustage de ν, les courbes « e » des mêmes figures.

On constate que celles-ci correspondent d'une manière satisfaisante aux courbes déduites des mesures du second coefficient du viriel. Néanmoins, ce raisonnement suppose à la base que l'expression paramétrique utilisée par les expérimentateurs :

$$\varepsilon(r) = \nu r^{-n} - \mu r^{-6}$$

permet, par la détermination des paramètres ν, μ et n, d'obtenir une courbe aussi proche que possible de la réalité. Comme nous l'avons déjà fait remarquer, l'importance d'une loi tenant compte, même grossièrement, de la structure des molécules provient de la modification apportée à la fonction de r. On peut donc présumer que l'accord entre les courbes d'origine expérimentale et les courbes théoriques serait meilleur si l'on pouvait tenir compte de cette structure lors de l'interprétation des résultats expérimentaux.

Nous remercions bien vivement Monsieur le professeur I. PRIGOGINE avec qui nous avons discuté de nombreux points de ce travail.

Notre reconnaissance va également à Mademoiselle de Brouckère, chef du service de Chimie générale II, ainsi qu'à l'Institut Interuniversitaire de Physique Nucléaire sous les auspices desquels ce travail à été réalisé.

RÉFÉRENCES

(1) MAC CORMACK K. E. et SCHNEIDER W. G. — *J. Chem. Phys.*, **19**, 849, 1951.
(2) Voir notamment : LONDON F. — *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 1, 8, 1937 ; MARGENAU H. — *Rev. Mod. Phys.*, **11**, 1, 1939.
(3) LANDOLT-BORNSTEIN. — *Physik. Chem. Tabellen Erg.*, III, b, 1682.
(4) PAULING L. — *Nature of Chem. Bonds.*
(5) FAJANS K. et JOOS G. — *Zeit. Physik*, **23**, 1, 1924.
(6) BORN M. et HEISENBERG W. — *Z. Physik*, **23**, 388, 1924.

UN MÉCANISME DE SORPTION POUR EXPLIQUER L'INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT SUR L'EFFET JOSHI NÉGATIF

par Atchuta RAMAIAH

Manuscrit reçu le 7-3-52

SOMMAIRE

Selon la théorie de Joshi, l'effet négatif — Δ i est dû à la formation, lors de la décharge électrique, d'une couche d'adsorption sur l'électrode. L'évolution de cet effet pour la vapeur d'eau soumise à la décharge dans des ozoniseurs en verre du type Siemens a été étudiée dans les cas :

a) où les ozoniseurs ont été d'abord lavés à l'acide ;

b) où les ozoniseurs n'ont reçu aucun traitement préalable. On trouve que cette évolution obéit à la loi $S = kt^{1/m}$.

On obtient des droites quand on trace log (— Δ i) en fonction de log t dans les cas de H_2O, Cl_2, I_2 et O_2. Pour les ozoniseurs non traités, ces droites coupent l'axe des ordonnées ; la valeur du point d'intersection, qui peut être interprété comme étant dû à l'adsorption antérieure à la décharge, diminue considérablement quand la surface est dépourvue d'alcali. Dans le cas des ozoniseurs qui ont été lavés préalablement à l'acide, un certain « vieillissement » est nécessaire pour la formation de la couche d'adsorption et pour l'observation de l'effet — Δ i.

Quand on met un gaz en contact avec une surface nue, une quantité du gaz, dépendant de la pression et la température, est prélevée instantanément par la surface. Cette prise instantanée est suivie d'une sorption lente [1]. Elle correspond à l'adsorption de Van der Waals, où les molécules s'attachent à la surface en couches multiples sous l'action des forces non spécifiques et faibles. On a constaté une période de quelques heures à quelques années pour l'obtention de saturation dans les processus de sorption lente [2]. L'hypothèse selon laquelle l'adsorption serait suivie par diffusion est insoutenable d'après les calculs de Herbert pour les constantes correspondantes et leur variation avec la pression [4]. Bangham [5] considère que la diffusion n'est pas nécessairement responsable de la longue période nécessaire pour obtenir la saturation. Il donne les arguments théoriques suivants : on admet généralement, d'après Langmuir, qu'il existe, par unité de surface solide, un certain nombre de « sites » ou « groupes atomiques » où l'adsorption des atomes ou molécules du gaz peut se faire. Dans leurs conditions normales, ces groupes atomiques ne sont cependant pas capables d'adsorber des particules du gaz ; il est nécessaire de les activer d'abord aux dépens du travail fait par les molécules qui arrivent de la phase gazeuse et qui possèdent une quantité d'énergie suffisante, acquise lors des collisions cinétiques. Si l'on désigne les états initial, activé et final des « groupes atomiques » par A_1, A^* et A_2, le processus de l'adsorption d'une particule gazeuse G peut être représenté, selon Bangham, comme suit :



$$A_1 \rightleftarrows A^* ; \qquad A^* + G \rightarrow A_2G.$$

L'adsorption atteint la saturation quand tous les « sites » de Langmuir sont occupés ; sa vitesse dépend de la probabilité avec laquelle les particules gazeuses excitées peuvent arriver à la surface contenant les « groupes atomiques » non occupés. Cette probabilité doit être faible dans les conditions ordinaires, comme la vitesse lente de l'adsorption le prouve. D'après ces considérations, on devrait s'attendre à une augmentation de la vitesse d'adsorption sous une décharge électrique, étant donné l'accroissement de la proportion des particules gazeuses qui ont alors un excès d'énergie d'excitation ou d'énergie cinétique. Il est intéressant de noter que Johnson [8] a trouvé que l'adsorption de l'hydrogène sur du verre, sous décharge, est particulièrement rapide et s'achève en quatre ou cinq minutes. Cependant, Bluh [9] a montré que la vitesse de sorption dépend du potentiel d'excitation.

Bangham et Burt [10] ont observé que la vitesse de sorption sur la surface de verre est donnée par la relation :

$$S = k\,t^{1/m} \qquad \text{(i)}$$

où S est la quantité absorbée au temps *t*, *m* et *k* sont des constantes. On a donc,

$$\log S = \log k + \frac{1}{m} \log t. \qquad \text{(ii)}$$

Cette relation a été vérifiée pour un certain nombre de systèmes [10, 11]. De plus, on trouve que la relation (i) est applicable non seulement au verre utilisé comme un adsorbant, mais aussi à la sorption des gaz par un grand nombre de solides cristallins

ou semi-cristallins ; par exemple, la prise de l'iode par charbon du bois ([12]), la sorption de SO_2 et de l'ammoniac par le chlorure de sodium et par le saphire ([4]), de l'ammoniac par la poudre de carborundum ([13]) et de l'oxygène par le graphite activé.

Pour expliquer *l'effet* - Δ *i* ([15]), Joshi ([16]) a fait les hypothèses suivantes (1) :

a) Il se forme sur l'électrode, sous l'action de la décharge électrique, une couche, en quelque sorte par adsorption, des particules excitées, ions et électrons. Cette couche serait caractérisée par la faible valeur du travail d'extraction (*travail de sortie* électronique).

b) La lumière arrache les électrons de cette couche.

c) Ces électrons sont captés par des particules neutres et excitées, produisant ainsi la formation d'ions négatifs qui diminuent le courant en donnant naissance à —Δi comme résultat d'un effet de charge d'espace et de la diminution de la mobilité et du pouvoir d'ionisation. L'hypothèse *(a)* explique bien l'influence observée du « vieillissement » (sous l'action continue d'une décharge à potentiel d'excitation constant) nécessaire pour initier ou produire le maximum de —Δi caractéristique du système ([17],[18]). Puisque *(b)* et *(c)* sont sensiblement instantanés et réversible, on avait supposé que la variation de la grandeur de —Δi pendant le « vieillissement » est presque entièrement due à la formation de *(a)*. Il nous a donc paru intéressant d'étudier l'évolution, dans la vapeur d'eau, de —Δi en fonction du temps, afin de vérifier la relation (i).

Montage expérimental.

La figure 1 montre le montage expérimental et le circuit électrique. Nous avons utilisé les ozoniseurs de Siemens en verre mou à la soude pour produire la décharge. Un lot de ces ozoniseurs a été lavé plusieurs fois à l'acide chromique et finalement à l'eau distillée bouillante. Les tubes à décharge ont été évacués à l'aide d'une pompe Topler et ensuite remplis avec de la vapeur d'eau pure arrivant d'un réservoir d'eau bidistillée. La décharge a été excitée par des potentiels alternatifs à 50 périodes/sec. Le courant a été mesuré par un galvanomètre à miroir (M) et un couple thermoélectrique dans le vide (V°).

Nous avons étudié l'influence relative du vieillissement en comparant la grandeur de l'effet Joshi obtenu avec des tubes à décharge traités à l'acide (A), avec celui mesuré avec des tubes sans traitement préalable (B). Dans les deux cas, les tubes ont été soumis à une décharge sous 110 kilovolts. A des intervalles réguliers, le courant a été mesuré en obscurité totale (i_D) et à la lumière (i_L), d'une ampoule (en verre) de 200 watts. L'effet Joshi net, $-\Delta\, i\ (= i_D - i_L)$, et l'effet relatif,

$$-\ \%\ \Delta\, i \left(= -\Delta\, i \cdot \frac{100}{i_D} \right)$$

ont été alors calculés. Le tableau I donne les résultats d'une série de mesures qui représentent la variation de l'effet avec le vieillissement des tubes des types A et B.

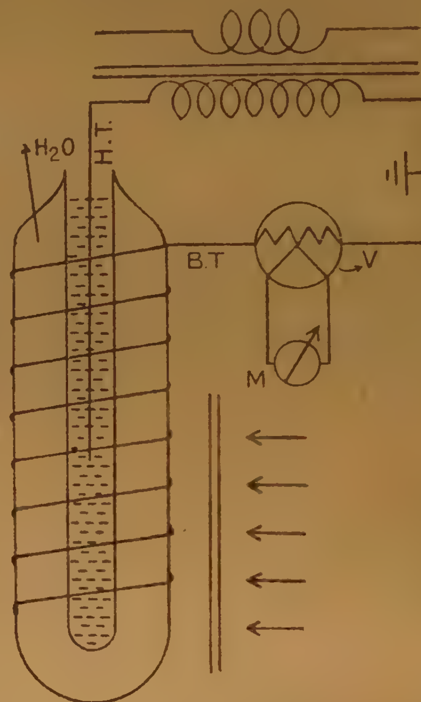


Fig. 1. — Montage pour la production de l'effet Joshi dans la vapeur d'eau sous décharge électrique. H.T. : électrode haute tension. — B.T. : électrode basse tension qui est une hélice en fil de cuivre enroulé sur l'ozoniseur. — V.J. : couple thermoélectrique dans le vide. — M. : galvanomètre à miroir.

Discussion : Nos résultats montrent que dans le cas des tubes qui n'ont reçu aucun traitement préalable (type B), l'effet — Δ i, correspondant a une diminution de 15 % du courant, peut être détecté instantanément, c'est-à-dire le vieillissement est négligeable ; tandis que dans le cas des tubes ayant reçu un traitement préalable à l'acide (type A), cette diminution n'a pas été observée. Dans ce dernier cas, un vieillissement défini, de l'ordre de 15 à

(1) La variation, instantanée et réversible, du courant de décharge dans un ozoniseur sous l'action de la lumière est nommée *effet Joshi* (Note de la Rédaction).

Tableau I. — Influence comparée du « vieillissement » sur la production de l'Effet Joshi négatif dans les ozoniseurs **a)** lavés à l'acide ; **b)** non traités. Pression H_2O = 9,5 mm de Hg (28° C) ; tension d'excitation de la décharge = 1,10 kV (50 périodes/sec.) ; détecteur = couple thermo-électrique ; source de lumière = ampoule de 200 watts.

Temps t en min	log t	i_D	i_L	— Δ i	log (Δ —i)	—% Δi	log (— % Δ i)
			Ozoniseur A lavé à l'acide				
0	—	1,81 (3,3)	1,81 (3,3)	—	—	—	—
20	1,3010	2,57 (6,6)	2,57 (6,6)	—	—	—	—
30	1,4771	3,10 (9,6)	3,01 (9,1)	0,09	$\bar{2}$,9542	2,9	0,4624
45	1,6532	4,64 (21,5)	4,38 (19,2)	0,26	$\bar{1}$,4150	5,6	0,7882
60	1,7782	4,87 (23,7)	4,50 (20,3)	0,37	$\bar{1}$,5682	7,6	0,8808
75	1,8751	4,94 (24,4)	4,50 (20,3)	0,44	$\bar{1}$,6435	8,9	0,9494
90	1,9542	4,90 (24,0)	4,39 (19,3)	0,51	$\bar{1}$.7076	10,4	1,0170
105	2,0212	4,95 (24,5)	4,41 (19,5)	0,54	$\bar{1}$,7324	10,9	1,0374
120	2,0792	5,00 (25,0)	4,42 (19,6)	0,58	$\bar{1}$,7634	11,6	1,0645
135	2,1335	5,17 (26,7)	4,57 (20,9)	0,60	$\bar{1}$,7782	11,6	1,0645
150	2,1761	5,00 (25,0)	4,26 (18,1)	0,74	$\bar{1}$,8692	14,8	1,1703
180	2,2553	4,88 (23,8)	4,10 (16,8)	0,78	$\bar{1}$,8921	16,1	1,2068
210	2,3222	5,19 (26,9)	4,25 (18,0)	0,94	$\bar{1}$,9731	18,2	1,2601
270	2,4314	4,96 (24,6)	4,03 16,2)	0,93	$\bar{1}$,9685	18,7	1,2718
300	2,4771	5,00 (25,0)	4,10 (16,8)	0,90	$\bar{1}$,9542	18,0	1,2553
			Ozoniseur B, non-traité				
0	—	4,94 (24,4)	4,14 (17,1)	0,80	1,9031	16,2	1,2095
2	0,3010	5,50 (30,3)	4,52 (20,4)	0,98	1,9912	17,8	1,2504
5	0,6990	5,20 (27,0)	4,02 (16,2)	1,18	0,0719	22,6	1,3541
10	1,0000	5,18 (26,8)	3,78 (14,3)	1,40	0,1401	27,0	1,4314
15	1,1761	5,14 (26,4)	3,69 (13,2)	1,51	0,1790	29,3	1,4669
20	1,3010	4,92 (24,2)	3,32 (11,0)	1,60	0,2041	32,5	1,5119
25	1,3979	5,16 (26,6)	3,45 (11,9)	1,71	0,2330	33,1	1,5198
30	1,4771	5,22 (27,2)	3,46 (12,0)	1,76	0,2455	34,1	1,5328
35	1,5441	5,17 (26,7)	3,39 (11,5)	1,78	0,2504	34,4	1,5366
40	1,6021	5,11 (26,1)	3,32 (11,0)	1,79	0,2529	35,0	1,5441
45	1,6532	5,14 (26,4)	3,33 (11,1)	1,81	0,2553	35,2	1,5465
50	1,6990	5,14 (26,4)	3,33 (11,1)	1,81	0,2553	35,2	1,5465
55	1,7404	5,18 (26,8)	3,39 (11,5)	1,79	0,2529	34,5	1,5378
60	1,7782	5,14 (26,4)	3 33 (11,1)	1,81	0,2553	35,2	1,5465

Les valeurs entre parenthèses sont des indications du galvanomètre et sont proportionnelles au carré du courant de décharge.

20 minutes, est nécessaire pour que — Δ i commence à se produire. Or, Mc BAIN [19] a signalé l'influence particulière du lavage des appareils en verre dans les études de sorption. FARADAY [20] qui avait déjà observé le grand pouvoir adsorbant du verre l'avait attribué à la présence d'un alcali. D'autre part, WARBURG et IMHORI [21] et GEISSEN [22] ont constaté qu'on n'observe aucune sorption de la vapeur d'eau dans le cas où la surface du verre a été lavée préalablement à l'eau bouillante. Le fait que l'on observe instantanément l'effet —Δi dans le cas des tubes à décharge du type B, où l'adsorption de H_2O est considérable à cause de la présence d'alcali, tandis que pour les tubes du type A, où la sorption est initialement négligeable, l'on observe l'effet seulement après « vieillissement », est donc d'une importance fondamentale pour l'hypothèse *(a)* de JOSHI concernant la formation d'une couche d'adsorption.

En outre, les données du tableau I montrent que les valeurs absolues de —Δi et de —%Δi augmentent avec la durée du vieillissement. Ainsi, les valeurs de —Δi sont de 0,98 et 1,76 (en unités arbitraires) respectivement après 2 et 30 minutes de « vieillissement » ; les valeurs correspondantes de — % Δ i étant 17,8 et 34,1 (ozoniseurs B). L'effet montre le phénomène de la saturation avec la durée de la décharge. L'accroissement progressif de —Δi jusqu'à une valeur limite a été attribué [17, 18] à la formation, sous la décharge, d'une couche d'adsorption sur l'électrode (voir *a*). On peut donc en déduire que la valeur de — Δ i ou celle de — % Δ i est déterminée par la quantité de gaz adsorbée sur la surface de l'électrode au temps *t*. Nous suggérons, par analogie avec la relation (i), l'expression suivante pour l'évolution de — Δ i :

$$-\Delta i = k'. t^{1/m} \qquad \text{(iii)}$$

k′ et *m* étant des constantes. Il est intéressant de voir que les courbes exprimant log (—Δi) et log (— %Δi) en fonction de log t (voir figures 2 et 3) sont, comme il est prévu par la relation (iii), sensiblement linéaires, non seulement pour nos résultats concernant l'influence du vieillissement sur — Δ i dans le cas de la vapeur d'eau (tableau I), mais aussi pour d'autres résultats de ce laboratoire sur le chlore [18], l'iode [23] et l'oxygène [24].

En outre, les courbes pour log (— Δ i), et log (— % Δ i) dans le cas des tubes « non traités » (type B) coupent l'axe des ordonnées (courbes 3 et 4 de la figure 2 et courbes 1-6 de la figure 3). Le point d'intersection de l'axe des ordonnées, qui mesure l'effet instantané dans les ozoniseurs du type B, pourrait être dû à une adsorption se produisant avant la décharge. Cette adsorption est considérablement diminuée en éliminant l'alcali de la surface du verre, ce qui correspond au fait que l'effet — Δ i

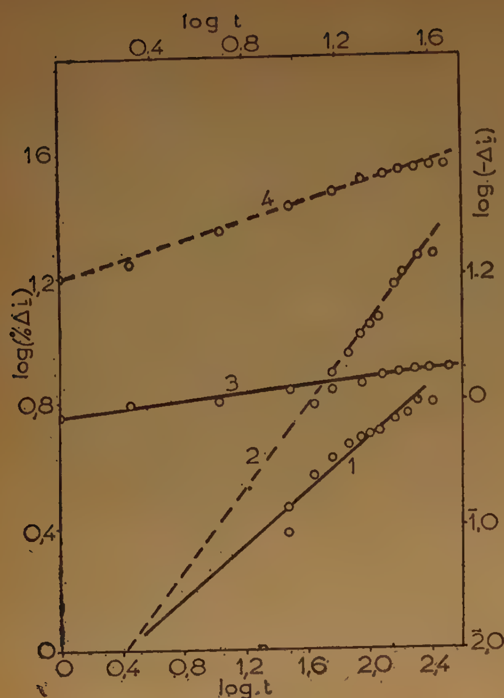


Fig. 2. — Variation de log (— Δi) et de log (— % Δi) avec log t pour la vapeur d'eau soumise à la décharge électrique dans des ozoniseurs : A) lavés à l'acide (courbes 1 et 2) ; B) non traités (courbes 3 et 4). Courbes continues pour log (— Δi) ; en pointillé pour log (— % Δi).

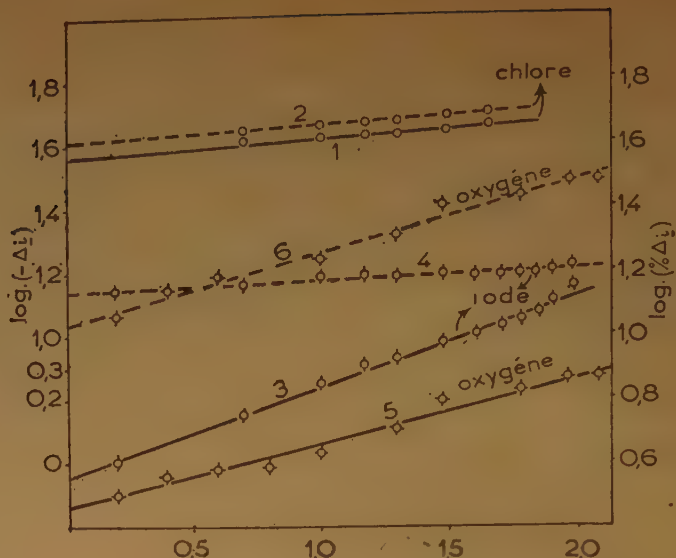


Fig. 3. — Variation de log (— Δi) et de log (— % Δi) avec log t pour Cl_2, I_2 et O_2 soumis à la décharge électrique dans des ozoniseurs « non traités ». Courbes continues pour log (— Δi) ; en pointillé pour log (— % Δi).

peut être décelé pour les ozoniseurs du type A seulement après vieillissement. Nous examinons actuellement de plus près la question si l'adsorption antérieure à la décharge (influencée notablement par l'alcali de la surface) est le facteur qui détermine la grandeur de — Δ i. Les résultats déjà obtenus [25] sont en accord général avec cette conception.

Ce travail a été fait sous la direction de M. le Professeur Joshi, D. Sc. (London), F.R.I.C. (London), F.N.I., Directeur du Department of Chemistry, College of Science, Banaras Hindu University, et je tiens à le remercier pour l'intérêt bienveillant qu'il a porté à sa réalisation.

Chemical Laboratories,
Banaras Hindu University,
Banaras (India).

BIBLIOGRAPHIE

(1) Laidler. — *Journ. Phys. & Colloïd Chem.*, **53**, 713, 1949.
(2) Brunauer, Emmett et Teller. — *Jour. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 309, 1938 ; Ross. — *Journ. Phys. Colloïd Chem.*, **53**, 389, 1949 ; Hill. — *Jour. Chem. Phys.*, **15**, 767, 1947 ; Cassie. — *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 575, 1947 ; Gregg et Jacobs. — *ibid.*, **45**, 615, 1948 ; Band. — *Phys. Rev.*, **76**, 441, 1949.
(3) Mc Bain. — *The Sorption of Gases by Solids*', Routledge, 1932, pp. 45, 48 ; *cf.* also Swan and Urquhart. — *Jour. Phys. Chem.*, **31**, 251, 1927.
(4) Herbert. — *Trans. Faraday Soc.*, **26**, 118, 1930.
(5) Bangham. — *Phil. Mag.* (7), **5**, 737, 1928.
(6) Miller. — *Adsorption of Gases on Solids*', Cambridge Univ. Press 1949, p. 20.
(7) Tompkins et Crawford. — *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 698, 1948.
(8) Johnson. — *Proc. Roy. Soc.*, **123**, 603, 1923.
(9) Bluh. — *Zeits. f. Phys.*, **107**, 56, 369, 1931.
(10) Bangham et Burt. — *Proc. Roy. Soc.* (Lond.), A **105**, 481, 1924 ; *Jour. Phys. Chem.*, **29**, 113, 540, 1925.
(11) Bangham et Sever. — *Phil. Mag.* (6) **49**, 935, 1925 ; Francis and Burt. — *Proc. Roy. Soc.* (Lond.), A **116**, 586, 1927.
(12) Mc Bain. — *Trans. Farad. Soc.*, **14**, 202, 1919.
(13) Herbert. — *Cf.* ref. 5.
(14) Bangham et Stafford. — *Jour. Chem. Soc.*, **127**, 1085, 1925.
(15) Joshi. — *Proc. Ind. Sci. Cong.*, Presidential Address, Chem. Sec., 1943 ; *Nature*, **157**, 147, 1944 ; *Curr. Sci.*, **14**, 35, 1945.
(16) Joshi. — *Proc. Ind. Sci. Cong.*, Phy. Sec., Abst. 26, 1946 ; *ibid.*, Abst. 25, 1947 ; *Curr. Sci.*, **16**, 19, 1947.
(17) Ramaiah. — *Jour. Sci. Research*, B. H. U., **1**, 91, 1950-51.
(18) Ramanamurty. — *Jour. Ind. Chem. Soc.*, **25**, 255, 1948.
(19) Mc Bain. — *Loc. cit.*, p. 222.
(20) Faraday. — *Phil. Trans. Roy. Soc.* (Lond.), **1**, 49, 1830.
(21) Warburg et Imhori. — *Weid. Ann. der Physik*, **27**, 481, 1886 ; *cf.* also Harries and Schumacher. — *Ind. Eng. Chem.*, **15**, 175, 1923.
(22) Geissen. — *Ann. der Physik* (4), **10**, 830, 1903.
(23) Kotilingeswaran. — M. Sc. Thesis, B. H. U., 1951.
(24) Mohanty. — *Jour. Ind. Chem. Soc.* (communicated).
(25) Ramaiah. — *Jour. Sci. Ind. Res.*, **10 A**, 182, 1951.

ÉTUDE DE LA SOLUBILITÉ DE QUELQUES HAUTS POLYMÈRES VINYLIQUES

par NGUYEN QUANG TRINH et SIMONE VUCCINO
Laboratoire de Chimie Générale et Institut du Radium
Faculté des Sciences de Paris

Manuscrit reçu le 4-2-52

SOMMAIRE

La théorie thermodynamique des solutions est rappelée sous une forme simplifiée, montrant les derniers développements appliqués au cas des hauts polymères ainsi que la dépendance, malgré les perfectionnements successifs apportés à la théorie, de la solubilité avec les « paramètres de solubilité » δ. Les essais dans des séries appropriées de solvants nous ont permis de déterminer expérimentalement les valeurs de δ pour l'acétal polyvinylique, l'acétochlorure et le chlorure de polyvinyle et de choisir des mélanges binaires susceptibles de se comporter en bons dissolvants. Les courbes de dissolution tracées présentent un net maximum coïncidant avec le maximum de pression de vapeur saturée du mélange binaire.

THÉORIE THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS.

Paramètres de solubilité.

Les travaux qui ont conduit à la théorie thermodynamique des solutions telle qu'elle a été conçue par VAN LAAR (1) puis développée par HILDEBRAND (2) et SCATCHARD (2) sont basés principalement sur l'hypothèse que le degré de solubilité mutuelle de deux liquides et, par extension, le comportement thermodynamique de leurs mélanges, sont fonction de l'écart de leurs pressions internes.

Cette théorie peut se résumer simplement ainsi : l'énergie libre de dissolution est représentable comme la somme de deux termes : un terme provenant de l'entropie de mélange et un terme provenant de la chaleur de mélange dérivée de la théorie de LONDON sur les forces de dispersion :

$$\overline{\Delta F_1} = R\,T \ln x_1 + v_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_2^2 \quad (Ia)$$

$$\overline{\Delta F_2} = R\,T \ln x_2 + v_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_1^2 \quad (I\,b)$$

où x_1 et x_2 sont les fractions molaires $\left(x_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2}\right)$; v_1 et v_2 sont les volumes molaires des composants purs $\left(v_1 = \frac{V_1}{N_1}\right)$; φ_1 et φ_2 les fractions volumériques $\left(\varphi_1 = \frac{N_1 v_1}{N_1 v_1 + N_2 v_2}\right)$; δ_1 et δ_2 sont définis par $\delta = \left(\frac{\Delta E^v}{v}\right)^{\frac{1}{2}}$ où ΔE^v est l'énergie de vaporisation du composant pur et v son volume molaire à la température *T*.

$\frac{\Delta E^v}{v}$ est donc l'énergie de vaporisation par cm^3 et peut être pris comme la mesure de la pression interne (ou densité de l'énergie cohésive).

Solubilité de deux liquides.

La quantité δ joue un rôle important dans la théorie des solutions et HILDEBRAND lui a donné le nom de « paramètre de solubilité ». Quand $\delta_1 = \delta_2$, il n'y a aucune chaleur de mélange et les deux composants sont miscibles en toutes proportions. Quand δ_1 est assez différent de δ_2, deux phases peuvent coexister : solubilité du liquide 1 dans le liquide 2, et solubilité du liquide 2 dans le liquide 1. Quand δ_1 est très différent de δ_2, il n'y a pas de miscibilité.

Si la solubilité dépend en premier lieu de la différence des δ, elle est aussi fonction de v et de T. Ainsi, quand les volumes molaires des deux composants sont égaux ($v_1 = v_2 = v$), la condition pour la complète miscibilité devient : $v (\delta_1 - \delta_2)^2 < 2\,RT$. Dans l'exemple de deux liquides ayant un volume molaire de 100 cm^3 (valeur moyenne pour les solvants usuels), la condition de complète miscibilité à 300° K est ainsi : $\delta_1 - \delta_2 < 3{,}5$.

Des complications vont s'ajouter à cette notion simple, complications apportées par l'effet de changement de volume accompagnant la dissolution, l'effet de la structure ordonnée et l'effet de différence des dimensions moléculaires, ce dernier étant le plus important et intervenant spécialement dans la solubilité des hauts polymères.

Solubilité de solides dans un liquide.

Dans le cas d'un solide dissous dans un liquide, les équations (I) s'écriront :

$$RT \ln \frac{a_2}{x_2} = v_2 \varphi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

où a_2 est l'activité du solide mesurée à l'état liquide ;

x_2 sa fraction molaire dans la solution saturée ;

v_2 son volume molaire à l'état liquide.

A l'équilibre, l'énergie libre du solide doit être égale à son activité dans la solution. Cela revient à égaler à 0 la somme des énergies libres des deux procédés hypothétiques : fondre le solide jusqu'à l'état parfaitement refroidi, et mélanger le liquide obtenu avec le solvant jusqu'à la concentration d'équilibre.

$$\Delta F^F + \Delta F^M = 0$$

En exprimant ΔF^F et ΔF^M et après conversion aux logarithmes naturels, nous arrivons à l'équation :

$$\log. \frac{1}{x_2} = \frac{\Delta H_f^F}{4{,}575} \cdot \frac{T_f - T}{T_f . T} - \frac{\Delta C_p (T_f - T)}{T} + \frac{\Delta C_p}{1{,}987} \cdot \log. \frac{T_f}{T} + \frac{v_2}{4{,}575\ T} (\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_1^2 \quad \text{(II)}$$

où T_f représente la température de fusion ;

ΔH_f^F la chaleur de fusion, déterminée à la température de fusion ;

ΔC_p la différence entre les capacités calorifiques du solide et du liquide.

Les termes en ΔC_p sont en général mal connus mais peuvent être négligés sans introduire de grande erreur. L'équation (II) ainsi simplifiée reste encore d'une application limitée. En effet, on arrive difficilement à calculer avec précision la solubilité à cause des approximations introduites dans la dérivation de l'équation et des incertitudes dans la détermination de la chaleur de fusion.

Une des conséquences évidentes du facteur $\frac{T_f - T}{T_f . T}$ est que les solides sont peu solubles à des températures très loin au-dessous de leur point de fusion.

Solubilité des hauts polymères.

Les solutions de hauts polymères non seulement s'écartent des solutions idéales, mais les écarts atteignent de plus une importance rarement rencontrée dans les solutions de substances ordinaires.

Puisque les mesures calorimétriques indiquent que la chaleur de mélange est faible et souvent négligeable, il devient clair que les anomalies doivent être attribuées à l'entropie anormale de mélange, due probablement à la longueur inusuelle des molécules des polymères. C'est MEYER [4] qui, le premier, reconnaissant la contribution probable des longues chaînes, a suggéré l'utilité de calculer l'entropie de longues chaînes dans un réseau semi-cristallin.

HUGGINS [5] et FLORY [6] ont résolu le problème en évaluant le nombre de configurations possibles pour un mélange de molécules de polymères occupant chacune *m* emplacements et de molécules de solvant occupant chacune un emplacement simple. Leur procédé revient à dénombrer les emplacements probables disponibles pour le j^{eme} élément de la i^{eme} molécule de polymère.

A partir de la valeur approchée de cette probabilité, calculée avec des corrections introduites par HUGGINS [5], MILLER [7] et GUGGENHEIM [8], on peut calculer l'entropie et la chaleur de mélange et déterminer pour le solvant et le polymère les expressions d'énergie libre :

$$\overline{\Delta F_0} = RT \left[\ln \varphi_0 + \left(1 - \frac{1}{m}\right) \varphi_p + \mu \varphi_p^2 \right] \quad \text{(III } a\text{)}$$

$$\overline{\Delta F_p} = RT \left[\ln \varphi_p - (m-1) \varphi_0 + m \mu \varphi_0^2 \right] \quad \text{(III } b\text{)}$$

$$\text{où : } \mu = \frac{1}{z'} \left(1 - \frac{1}{m}\right) + \frac{v_0 (\delta_p - \delta_0)^2}{RT} \quad \text{(IV)}$$

z' étant « le nombre de coordination effectif » du réseau.

Le paramètre μ est la somme d'un terme « entropique » et d'un terme « calorique » et nous pouvons écrire $\mu = \mu^s + \mu^H$; μ^s sera indépendant de la température tandis que μ^H sera inversement proportionnel à T, nous permettant ainsi de séparer les deux termes par des mesures expérimentales.

L'expérience donne $0{,}3 < \mu^s < 0{,}5$.

Quand on trace la courbe représentant $\overline{\Delta F_0}$ en fonction de φ_p pour différentes valeurs du paramètre μ, si est μ suffisamment petit, $\overline{\Delta F_0}$ décroît uniformément avec la concentration croissante du polymère, signifiant une complète miscibilité du solvant et du polymère. Avec une plus grande valeur de μ, la

courbe montre un maximum et un minimum indiquant seulement une miscibilité partielle. Il y aura donc une valeur intermédiaire de μ à laquelle une séparation en deux phases apparaît en premier lieu. A cette valeur critique μ_c, la courbe $\overline{\Delta F_0}$ montre un point d'inflexion et nous avons à cet endroit :

$$\frac{d\overline{\Delta F_0}}{d\varphi_p} = \frac{d^2\overline{\Delta F_0}}{d\varphi_p^2} = 0.$$

En différentiant l'équation (III *a*) et en résolvant pour μ_c, nous aurons :

$$\mu_c = \tfrac{1}{2}\left(1 + \frac{1}{\sqrt{m}}\right)^2$$

ce qui, pour *m* très grand, donne une valeur de μ_c tendant vers 0,5.

Le traitement statistique tel qu'il est exposé, quoique incorrect dans le détail, a conduit à des interprétations qualitatives et semi-quantitatives satisfaisantes. Quelques systèmes ont été étudiés expérimentalement en vue d'une vérification de ces expressions théoriques [9].

Si nous acceptons l'équation (IV) comme une approximation et si nous considérons $\mu = 0{,}5$ comme limite de solubilité critique, nous pouvons calculer les limites approximatives entre lesquelles doivent se placer les paramètres δ_0 de bons dissolvants pour un polymère de grande masse moléculaire. Ainsi pour T = 300° K, $\mu^s = 0{,}3$ et $v_0 = 100$, nous obtenons 1,1 comme valeur maximum de $\delta_p - \delta_0$. C'est dire qu'un haut polymère ne sera miscible que dans un solvant dont le paramètre de solubilité δ_0 satisfasse à la condition :

$$(\delta_p - 1{,}1) < \delta_0 < (\delta_p + 1{,}1)$$

Pour un haut polymère, la gamme de dissolvants est donc bien restreinte ($\Delta\delta_0 = 2{,}2$) comparée à la gamme de dissolvants possibles ($\Delta\,\delta_0 = 7$) pour les liquides ordinaires.

SOLUBILITÉ DE TROIS HAUTS POLYMÈRES VINYLIQUES

Acétal polyvinylique, acétochlorure de polyvinyle et chlorure de polyvinyle.

Comme nous avons vu plus haut, les raffinements apportés à la théorie thermodynamique pour le cas des hauts polymères n'altèrent pas la dépendance primaire de la solubilité avec la différence des paramètres de solubilité. La gamme des dissolvants est ici seulement plus restreinte et, en en faisant un choix convenable, nous pourrons déterminer avec précision le paramètre de solubilité du haut polymère. Pour ne pas compliquer le problème, nous sommes obligés de faire une approximation en considérant les échantillons étudiés comme homogènes à l'échelle moléculaire.

Nos essais de solubilité sont faits avec une série de solvants usuels allant des hydrocarbures saturés ($\delta \sim 7$) au nitrométhane ($\delta = 12{,}6$). Sauf indication spéciale, les valeurs de leurs paramètres δ sont celles données par HILDEBRAND et SCOTT [10]. Les autres (affectées d'un astérisque) ont été calculées par nous à partir des chaleurs de vaporisation.

Acétal polyvinylique (échantillon étudié : Formvar, où la plupart des groupes acétate sont remplacés par des groupes OH) :

Solvant	Moment dipolaire	v_0	δ_0	Solubilité
n-hexane	0	132	7,3	insoluble
cyclohexane	0,2	100	8,2	insoluble
tétrachlorure de C	0	97	8,6	insoluble
éthylbenzène	0,35	123	8,8	insoluble
toluène	0,4	107	9,9	insoluble
benzène	0	89	9,15	insoluble
chloroforme	1,2	81	9,3	soluble
iodure d'éthyle	1,62	81	9,4	peu soluble
chlorobenzène	1,58	102	9,5	peu soluble
dioxane	0	86	10,0	soluble
(nitrobenzène	3,99	103	10,05*)	soluble
αbromonaphtalène	1,58	141	10,6	peu soluble
(pyridine	2,26	81	10,7)	soluble
iodure de méthylène	1,1	81	11,8	insoluble
(acétonitrile	3,4	53	11,9)	insoluble
(nitrométhane	3,05	54	12,6)	soluble

Nous avons inclus dans la liste quelques solvants fortement polaires (ces solvants sont indiqués entre parenthèses dans les tableaux de solubilité). Evidemment, dans leur cas, le simple traitement de la pression interne est inadéquat car les forces intermoléculaires dépendent ici non seulement des forces de disparsion, mais aussi de l'induction électrostatique et des interactions des dipôles. Mais en général, l'expérience a montré que quand le deuxième composant est peu polaire, la comparaison des paramètres de solubilité trouve approximativement encore son application.

Le paramètre de solubilité de l'acétal polyvinylique doit être de l'ordre de 9,95, d'après ces essais.

Comme nous devons nous y attendre, sa solubilité comme celle des autres polymères est très limitée dépassant rarement 5 % (sauf pour le chloroforme le nitrobenzène et le nitrométhane qui sont de bon

dissolvants, mais dans leur cas interviennent des interactions électrostatiques). En effet, de la même manière que nous avons calculé μ_c à partir de l'équation (III *a*), nous pouvons calculer les proportions de solvant et de polymère dans la phase critique:

$$(\varphi_o)_c = \frac{\sqrt{m}}{I + \sqrt{m}}$$

$$(\varphi_p)_c = \frac{I}{I + \sqrt{m}}$$

ce qui, pour *m* très grand, indique une très faible solubilité du polymère.

Acétochlorure de polyvinyle (échantillon étudié : Rhodopas AX. Prolabo).

Solvant	Moment dipolaire	v_0	δ_0	Solubilité
heptane	0	147	7,45	insoluble
cyclohexane	0	100	8,2	insoluble
tétrachlorure de C.	0	97	8,6	insoluble
éthylbenzène	0,35	123	8,8	insoluble
toluène	0,4	107	8,9	peu soluble
benzène	0	89	9,1	soluble
chloroforme	1,2	81	9,3	soluble
iodure d'éthyle	1,62	81	9,4	soluble
chlorobenzène	1,58	102	9,5	soluble
acétate d'éthyle	1,74	97	9,6*	soluble
(acétone	2,72	73	9,8)	insoluble
sulfure de carbone	0	60	10,0	insoluble
dioxane	0	86	10,0	soluble
(cyclohexanone	2,8	103	10,1*)	soluble
αbromonaphtalène	1,58	141	10,6	soluble
(pyridine	2,26	81	10,7)	soluble
iodure de méthylène	1,1	81	11,8	insoluble
(acétonitrile	3,4	53	11,9)	insoluble
(nitrométhane	3,05	54	12,6)	insoluble

La gamme assez large des dissolvants va de $\delta_0 \sim 9$ à $\delta_0 = 10{,}7$ avec exception pour l'acétone et le sulfure de carbone, et le paramètre de l'acétochlorure doit être de l'ordre de 9,85. Le comportement « anormal » du sulfure de carbone et de l'acétone se retrouve dans de nombreux cas et peut s'expliquer, pour le premier solvant, par la valeur inusuellement grande de sa pression interne, et pour le second, par son grand moment dipolaire, le pouvoir dissolvant du liquide ne pouvant plus alors être déduit en toute rigueur de la valeur de son δ qui dérive de l'énergie de vaporisation.

Les meilleurs dissolvants de l'acétochlorure sont : le chloroforme, la cyclohexanone et le dioxane qui peuvent en dissoudre jusqu'à 6 % de leur poids. Comme tous les copolymères, l'acétochlorure a une structure désordonnée et cristallise rarement.

Chlorure de polyvinyle (échantillon étudié : Rhodopas X. Prolabo).

Solvant	Moment dipolaire	v_0	δ_0	Solubilité
n-hexane	0	132	7,3	insoluble
n-heptane	0	147	7,45	insoluble
cyclohexane	0,2	100	8,2	insoluble
tétrachlorure de C.	0	97	8,6	insoluble
toluène	0,4	107	8,9	insoluble
benzène	0	89	9,1	insoluble
chloroforme	1,2	81	9,3	insoluble
iodure d'éthyle	1,62	81	9,4	soluble
chlorobenzène	1,58	102	9,5	soluble
acétate d'éthyle	1,74	97	9,6*	soluble
1,2dichloroéthane	1,9	78	9,8	soluble
(acétone	2,72	73	9,8	soluble
sulfure de carbone	0	61	10,0	insoluble
(nitrobenzène	3,99	103	10,05*)	soluble
(cyclohexanone	2,8	103	10,1*)	soluble
1,2dibromoéthane	1,2	87	10,4	soluble
αbromonaphtalène	1,58	141	10,6	peu soluble
iodure de méthylène	1,1	81	10,8	insoluble
(acétonitrile	3,4	53	11,9)	insoluble

La valeur de δ_p pour le chlorure de polyvinyle peut donc être estimée à 9,9. L'étendue de la gamme de ses dissolvants est plus étroite que dans les deux cas précédents. Ceci est dû à sa nature cristalline. En effet, si on applique la théorie thermodynamique aux polymères cristallins, il faudrait ajouter à l'énergie libre de dissolution du polymère amorphe, une énergie libre de fusion [11]. A l'équilibre, la somme de ces deux termes doit être nulle. Combinant l'équation (III *a*) avec l'énergie libre de fusion, nous aurons :

$$\ln \varphi_p - (m-1)\,\varphi_o + m\,\mu\,\varphi_o^2 + \frac{\Delta H_p^F}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f}\right) = 0.$$

Cette énergie de fusion étant plus grande pour un cristal pur que pour une micelle partiellement amorphe, nous aurons ainsi une solubilité moindre pour les polymères cristallins.

Les meilleurs dissolvants du chlorure de polyvinyle sont : la cyclohexanone, l'acétate d'éthyle et surtout le nitrobenzène. Il faudrait expliquer cette solubilité aux termes d'une interaction spécifique, dans le genre de la liaison hydrogène, entre le polymère et ces solvants.

Solubilité dans des mélanges binaires de liquides.

La détermination expérimentale des paramètres de solubilité pour les trois hauts polymères étudiés va nous aider dans le choix de mélanges binaires susceptibles de se comporter en bons dissolvants.

Certains auteurs ont traité théoriquement ce problème en considérant le mélange binaire comme un liquide simple ayant des propriétés intermédiaires entre celles de ses constituants. Cela n'est vrai que si les deux liquides se mélangent idéalement. L'expérience prouve qu'une telle supposition n'est généralement pas valide par de nombreux exemples de paires de liquides qui, individuellement, ne dissolvent pas un polymère donné mais dont le mélange binaire constitue un excellent dissolvant vis-à-vis de ce même polymère. Tel est le cas du mélange alcool éthylique + éther pour la nitrocellulose ou du mélange acétone + laurate de *n* propyle pour le polystyrène.

Gee [12] a eu l'idée d'étendre aux mélanges binaires le traitement thermodynamique appliqué aux liquides simples : la molécule de polymère est traitée comme une chaîne flexible de segments, chacun d'eux pouvant être échangé avec une molécule de l'un ou l'autre liquide, et le système s'arrangeant au hasard au gré de l'agitation thermique. Il a calculé l'entropie de mélange du polymère avec deux liquides, qui diffère de l'entropie de mélange du polymère avec le même volume d'un seul liquide par un terme qui n'est autre que l'entropie de dissolution des deux liquides l'un dans l'autre. Il a calculé aussi la chaleur de mélange des trois composants en supposant que leurs surfaces de contact sont proportionnelles à leurs fractions volumétriques. L'énergie libre de dilution s'écrira en fonction de trois constantes α, β, γ qui dépendent des chaleurs de mélange (par cm³) des trois mélanges binaires possibles :

$$\Delta H_{1,2} = \alpha \varphi_1 \varphi_2$$
$$\Delta H_{1,p} = \beta \varphi_1 \varphi_p$$
$$\Delta H_{2,p} = \gamma \varphi_2 \varphi_p$$

Ces constantes peuvent être reliées approximativement aux paramètres de solubilité : $\alpha \sim (\delta_1 - \delta_2)^2$; $\beta \sim (\delta_1 - \delta_p)^2$; $\gamma \sim (\delta_2 - \delta_p)^2$. Et en discutant sur ses équations de l'énergie libre, Gee a abouti à la conclusion qu'un polymère peut parfois se dissoudre entièrement dans un mélange de deux non-solvants lorsque son paramètre δ a une valeur intermédiaire entre celles des deux liquides et lorsque ces derniers sont eux-mêmes parfaitement miscibles.

L'étude thermodynamique de ce problème a été reprise récemment par Scott [13] qui est arrivé aux mêmes résultats.

Nous avons essayé le mélange sulfure de carbone-acétone (qui ont respectivement 10,0 et 9,8 comme valeurs de δ) pour l'acétochlorure et le chlorure de polyvinyle. La solubilité est nettement améliorée dans le cas du premier polymère, atteignant jusqu'à 19 % en poids. La détermination de chaque point des courbes de démixtion (fig. 3) nécessite plusieurs essais et à chaque essai, une longue attente : le produit solide est ajouté d'abord au sulfure de carbone qui le gonfle, puis au bout de 24 heures, on additionne l'acétone qui dissout le système précédent. La miscibilité n'est contrôlée qu'au bout de 48 heures.

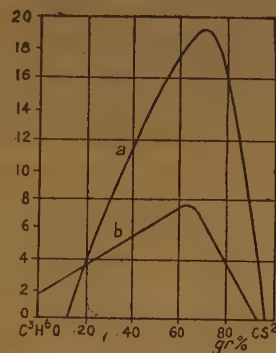


Fig. 1. — g. de polymère dans 100 gr. de mélange : *a)* acéto-chlorure de polyvinyle ; *b)* chlorure de polyvinyle.

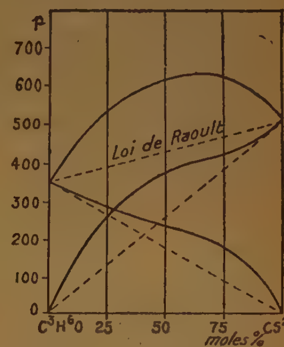


Fig. 2. — Pressions de vapeur partielles et totale des solutions C^3H^6O — CS^2 à 35° C.

Les courbes de la figure 1 donnant le poids de polymère dissous dans 100 g. de mélange de solvants montrent un maximum très net coïncidant assez étroitement avec le maximum de la courbe (fig. 2) pression de vapeur totale-concentration molaire, caractéristique du mélange sulfure de carbone-acétone.

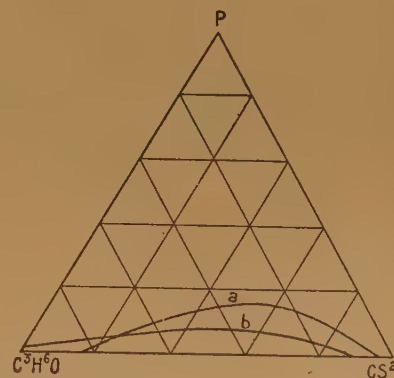


Fig. 3. — *a)* acétochlorure de polyvinyle ; *b)* chlorure de polyvinyle.

L'interprétation du maximum de solubilité est difficile et il faudrait attendre d'autres exemples pour pouvoir en faire une étude d'ensemble systématique. Mais nous pouvons voir que dans le cas du mélange sulfure de carbone-acétone, la déviation positive par rapport à la loi de Raoult indique que

les constituants se repoussent mutuellement, tendant à se refouler l'un l'autre hors de la solution et à augmenter l'activité de chacun.

L'étude faite avec le formvar dans le mélange toluène-alcool éthylique (δ = 8,9 et 12,7* respectivement) montre qu'en dépit des affirmations du fabricant, ce mélange se révèle très mauvais dissolvant et dissout au maximum 2 % de polymère à température ordinaire. Mais des essais rapides montrent que le formvar se dissout bien mieux dans les mélanges suivants, classés dans l'ordre croissant du pouvoir dissolvant :

benzène — alcool éthylique (δ = 9,1 et 12,7*)
toluène — alcool butylique (δ = 8,9 et 10,7*)
benzène — alcool butylique (δ = 9,1 et 10,7*)
chloroforme — alcool butylique (δ = 9,3 et 10,7*)
chlorobenzène — alcool butylique (δ = 9,5 et 10,7*)
l'avant-dernier mélange binaire dissolvant jusqu'à 16 % de son poids.

Les constituants des mélanges binaires doivent donc être choisis parmi ceux dont les paramètres δ encadrent du plus près possible celui du polymère à dissoudre.

Cette étude, faite en fonction des propriétés thermodynamiques des solutions, vérifie donc que le classement des solvants et des polymères d'après la densité de leur énergie cohésive permet de prévoir, au moins qualitativement, leurs comportements réciproques.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. J. Van Laar. — *Z. physik. Chem.* **72**. 723, (1910),
(2) J. H. Hildebrand. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **38**, 1452 (1916) ; **41**, 1067 (1919) ; **42**, 2180 (1920) ; **51**, 66 (1929).
(3) G. Scatchard. — *Chem. Reviews.*, **8**, 321 (1931) ; *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 160 (1937).
(4) K. H. Meyer. — *Z. physik. Chem.*, B **44**, 383 (1939).
(5) M. L. Huggins. — *J. Chem. Phys.*, **9**, 440 (1941).
(6) P. J. Flory. — *J. Chem. Phys.*, **9**, 660 (1941), **10**, 51 (1942).
(7) A. R. Miller. — *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **38**, 109 (1942), **39**, 54, 131 (1934).
(8) E. A. Guggenheim. — *Proc. Roy. Soc.*, A **183**, 203 (1944).
(9) G. Gee et L. R. G. Treloar. — *Trans. Faraday Soc.*, **38**, 147 (1942).
G. Gee et W. J. C. Orr. — *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 507 (1946).
C. E. H. Bawn et collaborateurs. — *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 677, 862, 1107, 1112 (1950) ; **47**, 97 (1951).
L. der Minassian et M. Magat. — *J. Chim. Phys.*, **48**, 574 (1951).
(10) *The solubility of nonelectrolytes* : J. H. Hildebrand et R. L. Scott, N. Y., 1950.
(11) M. L. Huggins. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 1712 (1942).
(12) G. Gee. — *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 463, 468 (1944).
(13) R. L. Scott. — *J. Chem. Phys.*, **17**, 268 (1949).

CINÉTIQUE DE PYROLYSE DES ALDÉHYDES ALIPHATIQUES EN PHASE GAZEUSE

I. — Induction par le peroxyde de di-butyle tertiaire de la pyrolyse de l'acétaldéhyde entre 420 et 485° K *

par André BOYER, Michel NICLAUSE et Maurice LETORT

Manuscrit reçu le 14-3-52

SOMMAIRE

En relation avec l'étude de la pyrolyse de l'acétaldéhyde gazeux initiée par des traces d'oxygène, les auteurs rapportent leurs résultats expérimentaux concernant l'induction, à basse température (150-210° C), de cette décomposition thermique par de petites quantités (0,05 à 3 % en volume) de peroxyde de dibutyle tertiaire.

La vitesse initiale de cette pyrolyse induite est donnée par la relation :

$$v'_o = 1{,}25 . 10^{12} . (\text{peroxyde})_o^{1/2} . (CH_3CHO)_o^{0,9} . e^{-\frac{[illegible]}{1{,}98 . T}}$$

les concentrations étant exprimées en mole.volume molaire $^{-1}$ et la vitesse en mole CH_3CHO. volume molaire^{-1}. min^{-1}.

Le mécanisme de cette réaction sera discuté en détail ultérieurement.

La décomposition de l'acétaldéhyde a fait l'objet d'un très grand nombre de travaux (cf. [2]). Allen et Sickman ([3]) ont été les premiers à montrer que sa pyrolyse peut être déclenchée par un inducteur (azométhane) à des températures (520-610° K) auxquelles l'acétaldéhyde pur est thermiquement stable.

Letort ([4]) ayant reconnu l'effet accélérateur considérable de très petites quantités d'oxygène sur la pyrolyse de CH_3CHO, Niclause et Letort ([5]) ont montré que des traces d'oxygène permettent d'induire cette décomposition thermique dès 420° K et ont étudié cette réaction entre 420 et 680° K.

Il semblait intéressant de chercher à élucider le mécanisme de cette induction et à le relier au mécanisme d'oxydation de CH_3CHO (cf. [6]).

Le peroxyde de dibutyle tertiaire $(CH_3)_3$ C-O-O-C $(CH_3)_3$ étant une source commode de radicaux CH_3 dès 420° K environ ([7]), il nous a paru utile d'étudier systématiquement l'induction, par ce peroxyde, de la décomposition thermique de CH_3CHO, afin de pouvoir comparer, dans un même domaine de température, cette réaction à la pyrolyse induite par des traces d'oxygène. Les résultats de cette étude font l'objet du présent mémoire (I).

Dans un second travail (II) de cette série sera envisagée la sensibilisation, par le diacétyle, de la pyrolyse de CH_3CHO entre 680 et 760° K ; cette étude permettra de comparer, dans un même domaine de température, cette réaction sensibilisée à la décomposition thermique de CH_3CHO pur, dont le mécanisme a donné lieu récemment à de nouvelles controverses.

Une troisième et dernière publication (III) sera consacrée à l'étude comparée de la pyrolyse, entre 690 et 770° K, du propionaldéhyde, pur d'une part, additionné de petites quantités de diacétyle d'autre part.

L'objet essentiel de ces mémoires est de rapporter nos résultats expérimentaux.

Dans une publication séparée ([8]), l'un de nous comparera et discutera en détail les réactions de décomposition (thermique ou photochimique) des aldéhydes acétique et propionique ; on cherchera, d'une façon plus générale, à préciser le mécanisme de décomposition des substances organiques, et à relier leur mécanisme d'oxydation à celui de pyrolyse induite souvent concommittante.

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

A. — Principe de la méthode.

Nous avons utilisé la méthode statique. Deux ampoules à réaction sont maintenues à la même température. Après les avoir préalablement évacuées, on les remplit, à l'instant t = 0, d'une vapeur organique pure ou d'un mélange préparé à l'avance, en mettant les ampoules en communication, pendant un temps très court, avec le ballon C (fig. 1). On suit alors le développement de la pyrolyse par mesure de la variation de pression à l'aide de manomètres à mercure, *m*, reliés aux ampoules. L'analyse des gaz de décomposition permet de relier la variation de pression à l'avancement de la réaction.

La vitesse initiale est déterminée graphiquement d'après la pente $(d(\Delta p)/dt)_o$ de la tangente, à l'origine, à la courbe de variation de pression en fonction du temps. Les deux ampoules

---

(*) La présente étude a été résumée dans une courte note ([1]).

à réaction A et B en pyrex sont aussi identiques que possible : elles ont en particulier même volume (182 cc) et même surface intérieure (225 cm²) ; le rapport surface/volume est donc le même pour les deux ampoules (S/V = 1.24 cm⁻¹).

Ce montage à deux ampoules présente un double avantage :

a) Il permet de s'assurer commodément de la reproductibilité des expériences, en remplissant, au même instant, les deux ampoules du même réactif.

b) Il donne la possibilité d'observer, dans des conditions expérimentales aussi identiques que possible, la pyrolyse « pure » et la décomposition sensibilisée d'une même substance.

Enfin, pour pouvoir étudier l'influence du rapport S/V du vase laboratoire, une des ampoules A ou B peut être remplacée par une ampoule R de même volume, mais garnie intérieurement de tubes en pyrex, ce qui porte sa surface intérieure à 2.220 cm² (S/V = 12.2 cm⁻¹).

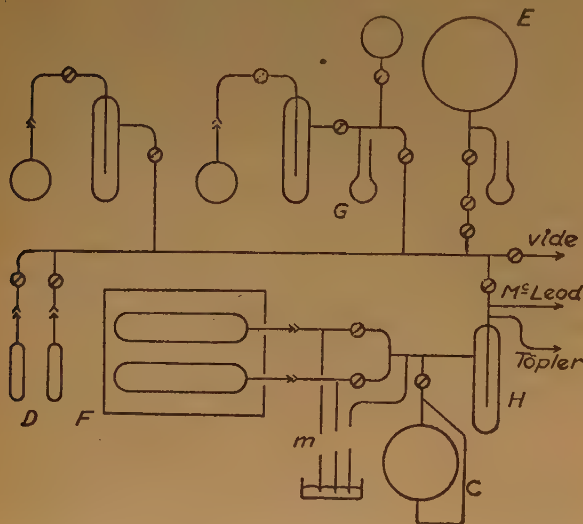


Fig. 1. — Schéma de l'appareil.

B. — Appareil (fig. 1).

L'appareil, fait de pièces en pyrex soudées ou assemblées par des rodages, est rigoureusement étanche. En raison du très gros effet « catalytique » de traces d'oxygène sur la pyrolyse de l'acétaldéhyde ([4], [5]), l'étanchéité rigoureuse de l'appareil est tout à fait indispensable dans l'étude des réactions de décomposition de cette substance. L'évacuation de l'appareil à 10^{-5} mm Hg est assurée par une pompe à diffusion à vapeur de mercure et est contrôlée à l'aide d'une jauge de Mac Leod, qui sert aussi à mesurer les pressions gazeuses inférieures à 2 mm Hg.

Les ampoules à réaction, ainsi que les autres pièces en pyrex ont été nettoyées, avant montage, au mélange sulfo-nitrique chaud, et rincées à l'eau ammoniacale, puis à l'eau distillée.

Des ballons et des pièges placés en série permettent la distillation sous vide des réactifs. On a prévu enfin des récipients de stockage, tels que D pour les liquides et E pour les gaz.

On introduit successivement dans le ballon C de 700 cc, muni d'un thermosiphon, les différents réactifs (aldéhyde, inducteur), dont le mélange est destiné à être pyrolysé. On laisse le mélange s'homogénéiser pendant quelque temps (une heure environ), puis on le détend dans les ampoules à réaction.

Le piège H permet de fractionner, après une pyrolyse, les produits de décomposition.

Les deux ampoules-laboratoires sont placées côte à côte à l'intérieur d'un bloc d'aluminium, placé lui-même à l'intérieur d'un four électrique muni d'un régulateur de température. La température du bloc est mesurée au moyen d'un couple chromel-alumel (contrôlé au point d'ébullition du soufre) et d'un potentiomètre sensible à une variation de 0°,3. La constance de température du bloc est réalisée à ± 1° près.

C. — Substances de départ.

1. — *Acétaldéhyde.*

Du paraldéhyde « purifié cristallisable Prolabo » est dépolymérisé en présence d'une trace d'acide phosphorique dans un ballon surmonté d'une colonne Vigreux refroidie par une circulation d'eau extérieure. On recueille ce qui passe vers 21° C en haut de la colonne.

Le monomère ainsi obtenu est introduit dans l'appareil à vide où il sera dégazé, rectifié et conservé sous vide : l'aldéhyde est refroidi à — 80° C et on fait le vide, au-dessus, à la pompe à diffusion jusqu'à ce que la pression tombe à la valeur de la tension de vapeur de l'aldéhyde à — 80° C (2 mm Hg environ). On laisse réchauffer, à la température ambiante, en vase clos, afin de dégager les gaz dissous, on refroidit à — 80° C et on pompe à nouveau. Après trois telles opérations, la pression des gaz non condensables est inférieure à 10^{-3} mm Hg.

Le produit est alors rectifié sous vide à basse température : l'ampoule de départ est maintenue à — 80° C et le produit rectifié est recueilli à — 190° C. On ne garde que le « cœur » de distillation, pendant laquelle on ne cesse de pomper, à la pompe à diffusion, les gaz non condensables. On obtient ainsi un produit dégazé qui contient en solution du polyacétaldéhyde ([9]).

On sépare l'aldéhyde monomère du polymère en portant le mélange à la température ordinaire et en recueillant le monomère à — 80° C.

Niclause, Goldfinger et Letort ([10]) ont montré, en particulier par la technique de « prépyrolyse », que l'acétaldéhyde ainsi obtenu est « cinétiquement pur » pour l'étude de la pyrolyse.

2. *Peroxyde de di-butyle tertiaire* (*).

Cette substance est dégazée et distillée sous haut vide entre 0° C et — 80° C.

Ces substances de départ sont conservées, sous vide, dans des ampoules soudées à la rampe de l'appareil de pyrolyse ; elles ne sont jamais en contact avec l'air atmosphérique. On ne les détend dans la rampe et les ampoules à réaction, qu'après avoir évacué ces dernières à une pression inférieure à 10^{-5} mm Hg et après avoir vérifié l'étanchéité de l'appareil.

D. — Analyse des gaz.

Le mélange gazeux résultant d'une pyrolyse partielle est soumis à un fractionnement physique : on le fait passer à travers un piège (**) refroidi à — 190° C et on recueille les gaz permanents

---

(*) Nous remercions très sincèrement M. le Dr. W. E. Vaughan et la Shell Development Company, qui nous ont obligeamment fourni ce produit.

(**) En fait, pour plus de sécurité, nous avons utilisé deux pièges en série, à la même température.

sur cuve à mercure à l'aide d'une pompe de TÖPLER ; le piège est ensuite réchauffé vers — 130° C et on recueille les gaz éventuels tels que C_2H_6 et C_2H_4.

Sur la cuve à mercure, on absorbe en macroanalyse le CO des gaz permanents par le réactif de LEBEAU et BEDEL (SO_4H_2 + Cu_2O + β naphtol) et le C_2H_4 de la fraction suivante par le réactif de LEBEAU et DAMIENS (SO_4H_2 + V_2O_5).

Les mélanges H_2 + CH_4 d'une part, d'hydrocarbures supérieurs (C_2H_6) d'autre part, sont analysés par combustion sur filament de platine à l'aide de l'appareil de microanalyse des gaz par voie sèche de NICLAUSE et LITAIZE (méthode de BLACET et LEIGHTON) [11].

E. — CORRECTION D'« ESPACE MORT ».

Dans la méthode statique, on ne peut éliminer complètement un « espace mort », constitué par le volume, extérieur au four, compris entre la sortie de l'ampoule à réaction, le robinet et la surface du mercure dans le manomètre (fig. 2). L'augmentation de pression observée au cours d'une pyrolyse est par suite légèrement plus faible que celle qu'on observerait en l'absence de cet « espace mort ». Nous donnons ci-dessous le calcul de la correction à appliquer à la *vitesse initiale* observée pour obtenir la vitesse vraie (en l'absence d'« espace mort »).

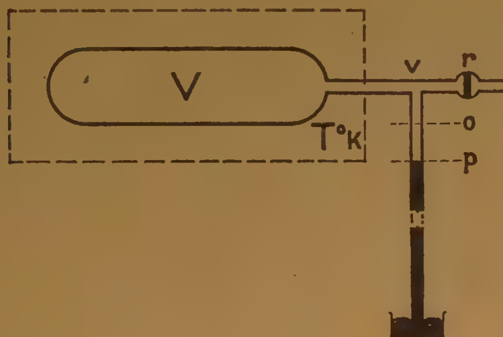


Fig. 2.

Soit V le volume intérieur au four et à la température T° K ; v, l'« espace mort » lorsque le manomètre est au zéro ; s, la section intérieure du manomètre ; T_0° K la température ambiante

A l'instant t_0 où commence la pyrolyse, nous avons isolé, dans le système précédent, N molécules sous pression p_0 :

$$N = \frac{p_0}{R}\left(\frac{V}{T} + \frac{v + sp_0}{T_0}\right) \qquad (1)$$

Nous en pyrolysons seulement la fraction intérieure au four, c'est-à-dire :

$$n = \frac{p_0}{R}\,\frac{V}{T} \qquad (2)$$

Du fait de la pyrolyse, à l'instant $t_0 + dt$, nous aurons N + dn molécules de gaz.

S'il n'y avait pas d'« espace mort », nous observerions un accroissement de pression dp tel que :

$$dn = \frac{dp}{R}\,\frac{V}{T} \qquad (3)$$

et la vitesse v_0 serait : $v_0 = \frac{dp}{dt}$

Mais, en fait, on observe un accroissement de pression $dp_1 < dp$. En effet, les N + dn molécules de gaz vont occuper les volumes V, v, $s(p_0 + dp_1)$ sous pression $p_0 + dp_1$, ce qui s'écrit :

$$N + dn = \frac{p_0 + dp_1}{R}\left(\frac{V}{T} + \frac{v + s(p_0 + dp_1)}{T_0}\right) \qquad (4)$$

En portant dans cette expression (4), les valeurs de N et de dn tirées de (1) et (3) et en négligeant les termes du second ordre, il vient :

$$\frac{dp}{dp_1} = 1 + \frac{T}{T_0}\,\frac{v + 2\,sp_0}{V}$$

$\frac{dp}{dp_1}$ est précisément le rapport par lequel on doit multiplier les vitesses initiales observées pour obtenir les vitesses initiales vraies.

Dans notre montage, nous avons :

$V = 182$ cc
$v = 1.5$ cc
$s = 0.15$ cm² $\qquad T_0 \simeq 290°$ K
p_0 doit alors être exprimé en cm Hg.

Le facteur correctif dp/dp_1 varie de 1.04 ($p_0 = 10$ cm Hg ; T = 470 °K) à 1.24 ($p_0 = 50$ cm Hg ; T = 770 °K).

Nous avons appliqué cette correction aux vitesses observées ; *toutes les valeurs données dans les publications de la présente série représentent les vitesses initiales ainsi corrigées*, c'est-à-dire les vitesses initiales qu'on observerait en l'absence d'« espace mort ». Nous avons appliqué une correction analogue aux pressions limites (à la fin d'une pyrolyse).

RÉSULTATS

L'expérience montre que, comme l'oxygène, le peroxyde de dibutyle tertiaire permet d'induire la pyrolyse de l'acétaldéhyde dès 420° K, c'est-à-dire 300° *plus bas* environ que le seuil de décomposition thermique de l'aldéhyde pur.

Cette réaction induite a été étudiée systématiquement entre 420 et 485° K à des pressions comprises entre 140 et 480 mm Hg et pour des concentrations en peroxyde variant de 0.05 à 3 % en volume.

Dans ces conditions, la quantité d'aldéhyde décomposé est *limitée* : la pression du mélange augmente en fonction du temps, puis tend vers une valeur limite se traduisant par un palier (fig. 3).

1. — *Analyse des gaz.*

Nous avons analysé les gaz de pyrolyse obtenus dans les conditions suivantes :

pression d'acétaldéhyde	=	400 mm Hg
pression de peroxyde	=	5 mm Hg
température	=	438 et 456° K

la réaction étant poursuivie jusqu'au voisinage du palier.

A ces deux températures, les gaz de décomposition sont constitués d'un mélange très sensiblement équimoléculaire ($CO + CH_4$) contenant en outre des traces d'éthane ($C_2H_6 \geq 1.2$ %). (*).

La décomposition induite d'une mole CH_3CHO donne donc naissance à deux moles gazeuses, d'où une relation très simple entre la variation de pression et l'avancement de la réaction. De plus, l'ordonnée ($\Delta P\infty$) du palier de la courbe $\Delta P = f$(temps) permet de calculer le nombre N de molécules d'aldéhyde décomposées en moyenne par molécule de peroxyde :

$$N = \frac{\Delta P\infty - 2p_0}{p_0} \quad ^{**}$$

p_0 étant la pression partielle initiale du peroxyde.

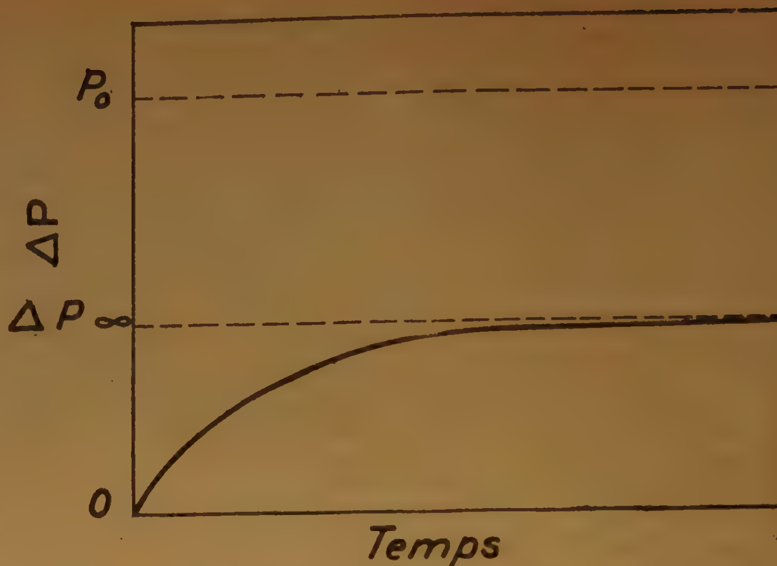


Fig. 3. — Allure générale de la réaction en fonction du temps.

2. — *Influence du rapport surface/volume du vase-laboratoire.*

Nous avons comparé, toutes autres choses égales par ailleurs, les vitesses initiales v'_0 et les rapports N dans les vases-laboratoires A (S/V = 1.24 cm^{-1}) et R (S/V = 12.2 cm^{-1}). Comme le montre le tableau I ces quantités sont peu affectées par une variation importante du rapport surface/volume :

TABLEAU I

T° K	Pressions (mm Hg)		v'_0 (mm Hg min^{-1})		N	
	CH_3CHO	peroxyde	A	R	A	R
440	197.5	1.58	1.16	0.88	30	23
438.5	192	0.805	0.90	0.58	42	34
437.5	192	1.235	1.06	1.0	38	36
436	191	0.795	0.74	0.70	53	49
432.5	408	4.75	3.6	3.3	36	31
432.5	186	2.17	1.16	0.94	29	27

elles diminuent seulement de 5 à 20 % lorsqu'on multiplie par un facteur de 10 le rapport s/v.

(*) Etant donné la tension de vapeur relativement forte de C_2H_6 à la température de l'azote liquide (10^{-3} mm Hg environ) et sa grande dilution dans les gaz permanents de décomposition, tout l'éthane n'est probablement pas piégé à — 190° C et la quantité de C_2H_6 indiquée est probablement erronée par défaut.

(**) Le terme correctif — $2p_0$ provient du fait qu'une molécule de peroxyde donne, par pyrolyse, en outre de deux radicaux CH_3, deux molécules d'acétone.

La réaction dans l'ampoule « *vide* » A peut donc être considérée comme *pratiquement homogène.*

C'est dans cette ampoule A qu'ont été effectuées toutes les expériences relatées ci-dessous.

3. — *Influence des concentrations sur la vitesse initiale.*

a) Dans le tableau II sont groupés les résultats expérimentaux relatifs à l'influence de la concentration en peroxyde, à même concentration en acétaldéhyde (0,156 mole . vol mol^{-1}).

TABLEAU II

N° de série Température P_0 CH_3CHO	p_0 peroxyde (mm Hg)	v'_0 (mm Hg. min^{-1})
E 431 °K 188 mm Hg	0.155	0.20
	0.253	0.27
	1.19	0.53
	1.22	0.53
	1.4	0.58
	2.22	1.07
F 451 °K 196 mm Hg	0.108	0.92
	0.125	0.955
	0.47	1.59
	1.96	3.45
	5.6	5.35
G 468° K 200 mm Hg	0.23	3.2
	0.32	3.7
	0.65	4.6
	4.5	12.25

En portant les valeurs de log v'_o en fonction de log (peroxyde)$_o$, on obtient trois séries de points qui s'alignent sur des droites de pentes voisines de 0.5 (0.48 ± 0.02) (fig. 4). *L'ordre par rapport au peroxyde est donc voisin de* 1/2.

b) Pour des raisons de commodité expérimentale, nous avons étudié l'influence de la concentration en aldéhyde en préparant des mélanges de titres déterminés en peroxyde et en acétaldéhyde et en les détendant dans les ampoules à réaction à différentes pressions initiales.

Supposons en effet que la vitesse initiale puisse s'écrire sous la forme :

$$v'_o = k\,(\text{peroxyde})_o^{n_1}\,(CH_3CHO)_o^{n_2}$$

Pour un mélange donné, on a :

$$(\text{peroxyde})_o = \theta_1\,C_o$$

et $$(CH_3CHO)_o = \theta_2\,C_o$$

d'où $v'_o = k\,\theta_1^{n_1}\,\theta_2^{n_2}\,C_o^{n_1+n_2}$.

Par conséquent, si pour un mélange et une température donnés, log v'_o varie linéairement avec log C_o, la pente de cette droite donnera $n_1 + n_2$; on en déduira n_2 puisque nous venons de voir que n_1 est égal à 1/2.

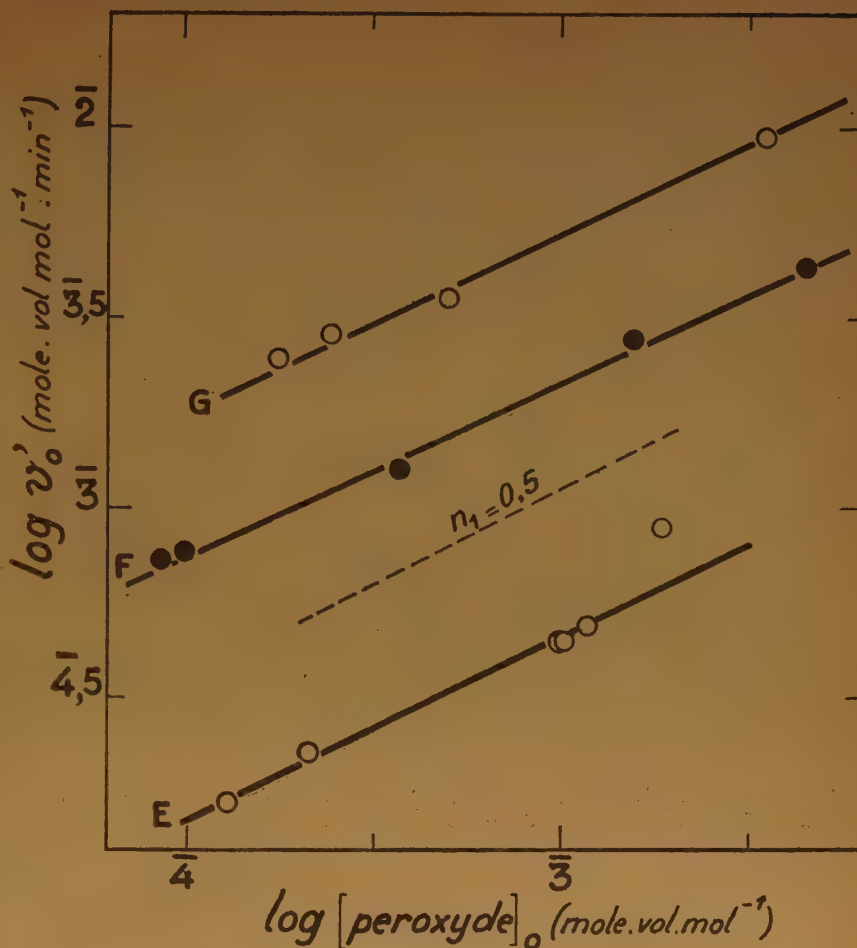


Fig. 4. — Influence de la concentration en peroxyde sur la vitesse initiale.

Le tableau III donne les résultats expérimentaux.

TABLEAU III

N° de série Température % peroxyde en vol.	P_Q (mm Hg)	v'_o (mm Hg. min^{-1})
A 423 °K 1.4 %	144	0.26
	185	0.44
	214	0.52
	477	1.52
B 431 °K 0.64 %	188	0.53
	218.7	0.64
	480.5	1.93
C 432.5 °K 0.133 %	146.5	0.158
	190	0.27
	327	0.51
D 474 °K 0.407 %	124.5	4.4
	143.5	4.6
	204	8.8
	359	16.1
	415	18.6

Comme le montre la figure 5, les points expérimentaux se placent très sensiblement sur des droites de pentes voisines de 1.4 (1.38 en moyenne). *L'* « *ordre* n_2 » *est donc voisin de* 0.9.

4. — *Influence de la température sur la vitesse initiale.*

TABLEAU IV

$(CH_3CHO)_o$ = 15,6.10^{-2} mole. vol. mol^{-1}
(peroxyde)$_o$ = 4,6.10^{-4} mole. vol mol^{-1}

T °K	log v'_o (mole. vol. mol^{-1}.min^{-1})	Nature du point
423	$\bar{4}.22$	Interpolé sur la droite A
432	$\bar{4}.5$	Interpolé sur la droite E
438	$\bar{4}.78$	Mesuré
451	$\bar{3}.175$	Interpolé sur la droite F
468	$\bar{3}.56$	Interpolé sur la droite G
474	$\bar{3}.71$	Interpolé sur la droite D
485	$\bar{3}.895$	Mesuré

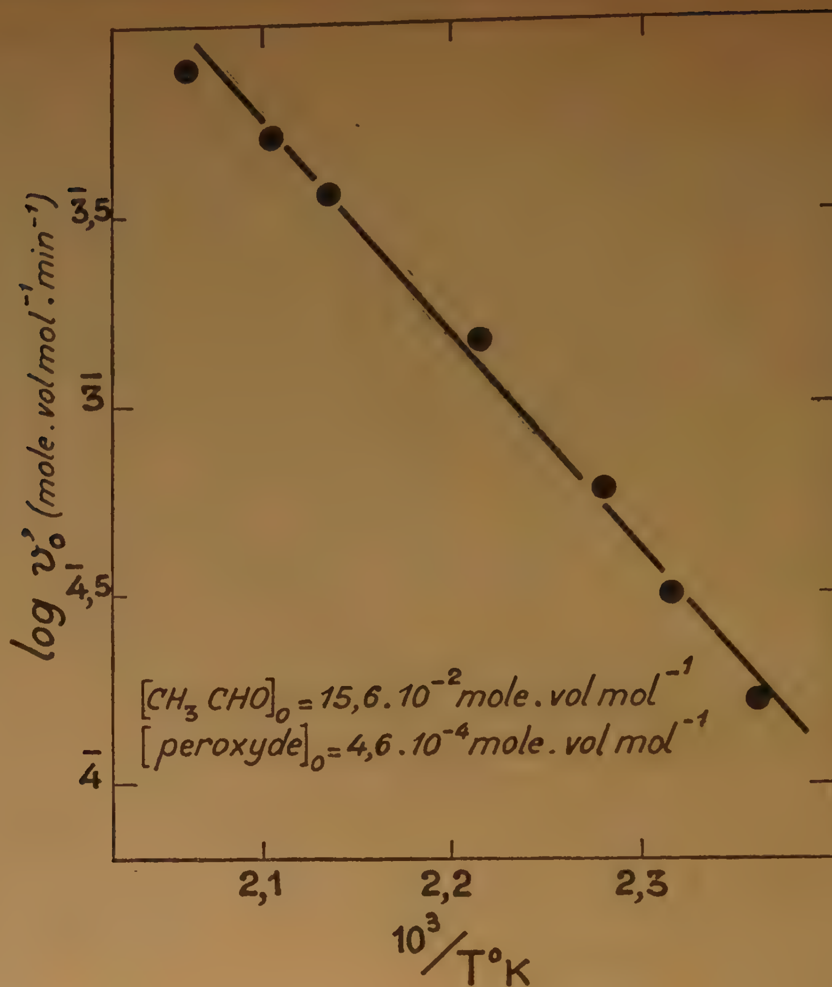


Fig. 6. — Influence de la température sur la vitesse initiale.

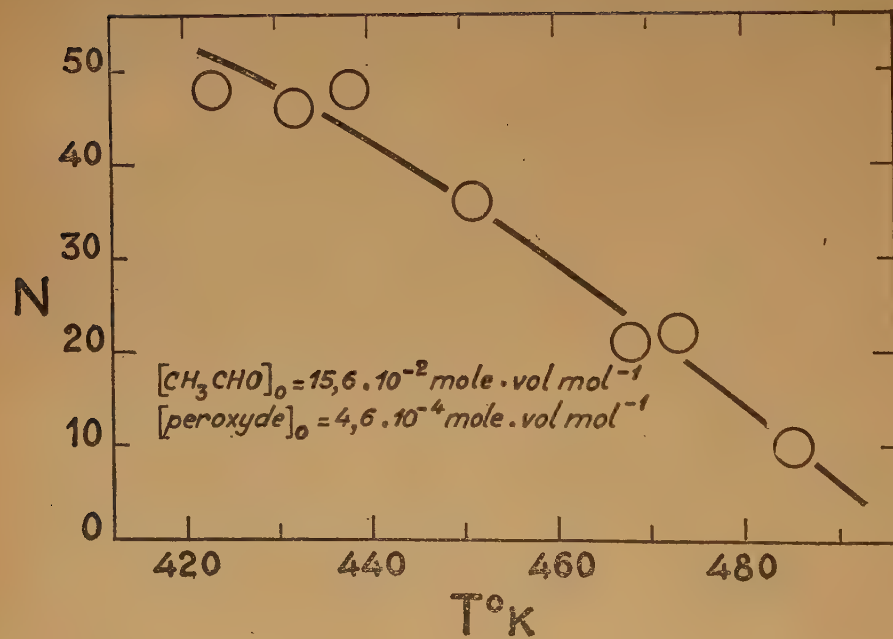


Fig. 7. — Influence de la température sur le nombre de molécules CH_3CHO décomposées, en moyenne, par molécule de peroxyde.

Les valeurs du tableau IV permettent de déterminer (fig. 6) l'énergie d'activation globale de la réaction :

$$E' = 26 \pm 2 \text{ Kcal}$$

Remarque.

Le rapport N décroît quand augmente la température (fig. 7) ou la concentration en peroxyde (tableau V).

TABLEAU V

Température Pression de CH_3CHO	p_0 peroxyde (mm Hg)	N
451 °K 195 mm Hg	0.108	94
	0.125	90
	0.47	45
	1.96	21
	5.6	10
468 °K 199 mm Hg	0.23	38
	0.32	33
	0.65	23
	4.5	6

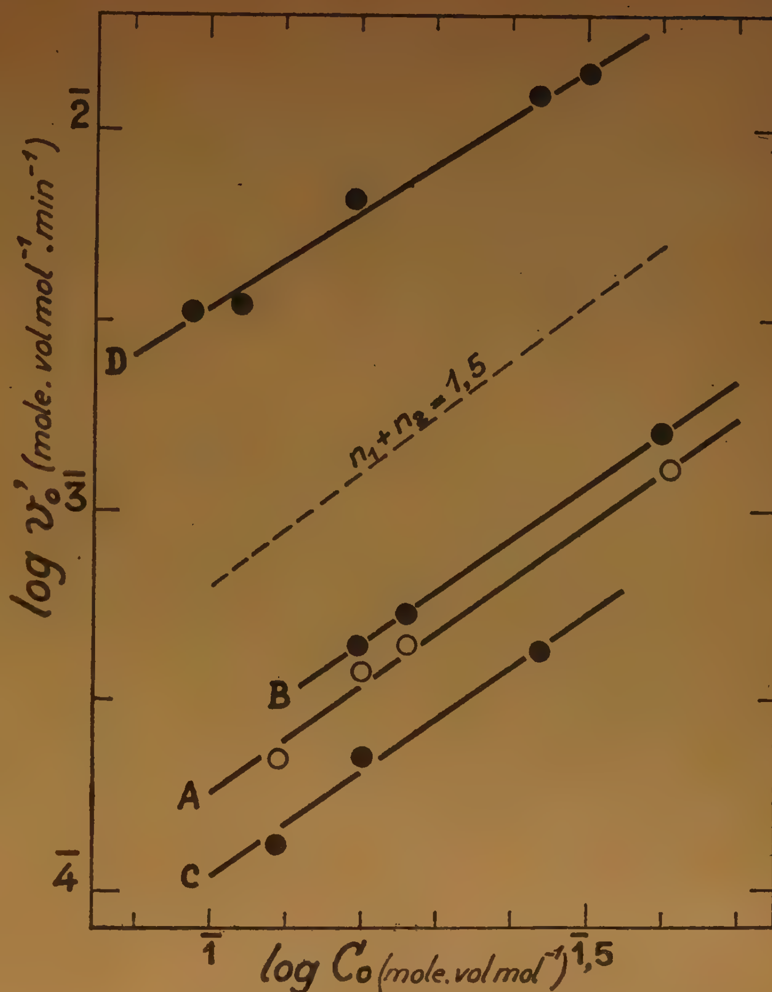


Fig. 5. — Influence de la concentration totale sur la vitesse initiale (pour des mélanges de titres déterminés en peroxyde et en acétaldéhyde).

CONCLUSION

La vitesse initiale de pyrolyse de l'acétaldéhyde induite par le peroxyde de di-butyle tertiaire peut être représentée par la relation numérique :

$$v'_0 = -\left(\frac{d(CH_3CHO)}{dt}\right)'_0 = 1{,}25.10^{12}(\text{peroxyde})_0^{1/2}\,(CH_3CHO)_0^{0.9}\, e^{\frac{-26.000}{1{,}98\,T}}$$

les concentrations étant exprimées en mole.volume molaire $^{-1}$ et le temps en minute.

Bien que le but essentiel du présent mémoire soit de rapporter nos résultats expérimentaux, notons toutefois que le mécanisme de la réaction induite précédente paraît clair : celle-ci met en œuvre un mécanisme en chaînes, initiées par la décomposition thermique du peroxyde en radicaux libres (7) et propagées par les processus :



$$CH_3\text{-} + CH_3CHO \longrightarrow \underline{CH_4} + CH_3CO\text{-}$$



$$CH_3CO\text{-} \longrightarrow \underline{CO} + CH_3\text{-}$$

Nos expériences confirment donc la présence de radicaux libres dans la pyrolyse du peroxyde et la possibilité d'induire thermiquement la décomposition en chaînes de CH_3CHO dès 420° K, comme l'ont déjà montré NICLAUSE et LETORT (5) en utilisant des traces d'oxygène comme inducteur. Rappelons que de nombreux travaux (cf. 2) ont montré qu'il est également possible d'initier photochimiquement la décomposition en chaînes de CH_3CHO dès 400° K environ.

Faculté des Sciences de Nancy,

Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques.

RÉFÉRENCES

(1) Boyer A., Niclause M. et Letort M. — *C. R.*, Paris, **231,** 475 (1950).
(2) Steacie E. W. R. — *Atomic and Free Radical Reactions*, New-York (1946).
(3) Allen A. O. et Sickman D. V. — *J. Am. Chem. Soc.*, **56,** 2031 (1934).
(4) Letort M. — *C. R.*, Paris, **197,** 1042 (1933) ; **200,** 312 (1935) ; *J. de Chimie phys.*, **34,** 428 (1937).
(5) Niclause M. et Letort M. — *C. R.*, Paris, **226,** 77 (1948) ; *Revue Inst. Franç. Pétrole*, **4,** 319 (1949) (*Colloque Intern. Cinétique*, Paris, avril 1948).
(6) Niclause M. — *J. de Chimie phys.*, **49,** 157 (1952).
(7) Raley J. H., Rust F. F. et Vaughan W. E. — *J. Am. Chem. Soc.*, **70,** 88 (1948).
(8) Niclause M. — *Thèse* (à paraître prochainement).
(9) Letort M. — *C. R.*, Paris, **202,** 767 (1936).
(10) Niclause M., Goldfinger P. et Letort M. — *C. R.*, Paris, **229,** 437 (1949).
(11) Blacet F. E. et Leighton P. A. — *Ind. Eng. Chem.* (an. Ed.), **3,** 266 (1931) ; Niclause M. et Litaize E. — *Bull. Soc. Chim.*, 369 (1949).

CINÉTIQUE DE PYROLYSE DES ALDÉHYDES ALIPHATIQUES EN PHASE GAZEUSE

II. — Sensibilisation par le diacétyle de la pyrolyse de l'acétaldéhyde entre 680 et 760° K

par ANDRÉ BOYER, MICHEL NICLAUSE et MAURICE LETORT

Manuscrit reçu le 14-3-52

SOMMAIRE

Comparativement à la pyrolyse en phase gazeuse de l'acétaldéhyde pur, dont le mécanisme a donné lieu récemment à de nouvelles controverses, les auteurs étudient la décomposition thermique de l'acétaldéhyde sensibilisée, entre 410 et 490° C, par de petites quantités (0,1 à 2 % en volume) de diacétyle.

La vitesse initiale v''₀ de pyrolyse de l'acétaldéhyde en présence de diacétyle peut être représentée par la relation :

$$v''_0 = (v_0^2 + v'^2_0)^{1/2}$$

avec : $v_0 = 0{,}4.\ 10^{13}.\ (CH_3CHO)_0^{3/2}.\ e^{-\frac{48.000}{1{,}98.T}}$

et $v'_0 = 5{,}25.10^{15}.\ (\text{diacétyle})_0^{1/2}.\ (CH_3CHO)_0^1.\ e^{-\frac{51.500}{1{,}98.T}}$

les concentrations étant exprimées en mole. volume molaire^{-1} et les vitesses en mole CH_3CHO. volume molaire^{-1}. min^{-1}.

Ces faits constituent de nouveaux arguments en faveur de l'interprétation par un mécanisme en chaînes par radicaux libres de la pyrolyse de l'acétaldéhyde pur.

La discussion détaillée des résultats expérimentaux sera donnée ultérieurement.

Dans la première publication (I) (1) de cette série, nous avons donné les résultats de nos expériences sur l'induction, par le peroxyde de dibutyle tertiaire, de la pyrolyse de l'acétaldéhyde entre 420 et 485 °K, c'est-à-dire à des températures où l'acétaldéhyde pur est thermiquement stable.

Nous décrirons ici nos expériences sur la sensibilisation par le diacétyle de cette pyrolyse entre 680 et 760 °K. L'étude systématique de cette réaction nous a été suggérée par les considérations suivantes.

Malgré le nombre considérable de recherches effectuées, deux opinions contradictoires s'affrontent dans l'interprétation du mécanisme de pyrolyse de CH_3CHO pur :

a) à la suite du travail fondamental de RICE et HERZFELD (2), de nombreux auteurs (cf. en particulier 3) admettent que cette réaction relève d'un *mécanisme en chaînes par radicaux libres.*

b) Par contre, SMITH et HINSHELWOOD (4) sont partisans en 1940 d'un *mécanisme moléculaire.* Par ailleurs, MORRIS (5) conclut, en 1944, de ses expériences que le traitement de l'acétaldéhyde à l'hydroquinone élimine une impureté responsable d'une décomposition induite (en chaînes) de CH_3CHO et que l'acétaldéhyde rigoureusement pur se décompose suivant un *mécanisme moléculaire.*

Dans cette controverse, il nous a paru utile d'étudier, comparativement à la pyrolyse pure, la décomposition thermique de CH_3CHO sensibilisée par le diacétyle. En effet, cette substance, dont l'effet accélérateur sur la pyrolyse de CH_3CHO a été signalé en 1941 par RICE et WALTERS (6), présente, pour cette étude, l'avantage de ne se décomposer en radicaux libres, à une vitesse appréciable, que vers 680 °K, c'est-à-dire à des températures où l'acétaldéhyde pur commence à être lui-même thermiquement instable.

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

Nous avons utilisé le montage et la technique expérimentale décrits précédemment (1).

Le diacétyle est obtenu par distillation, à la pression atmosphérique, de diacétyle « Prolabo », puis est dégazé et distillé sous haut vide entre 0° C et — 80° C. Toutes les vitesses initiales données ci-dessous sont les vitesses corrigées (correction d'« espace mort »), c'est-à-dire les vitesses qu'on observerait en l'absence d' « espace mort ».

En raison du très gros effet « catalytique » de traces d'oxygène (*), nous avons pris le maximum de précautions pour nous mettre à l'abri de cet effet perturbateur ; il est cependant possible que celui-ci soit responsable, en partie au moins, de la légère dispersion des résultats expérimentaux.

RÉSULTATS

L'addition de petites quantités de diacétyle accélère fortement la décomposition thermique de l'acétaldéhyde entre 680 et 760 °K.

(*) Il suffit de 10^{-5} volume de O_2 dans 1 volume de CH_3CHO pour doubler la vitesse initiale de pyrolyse à 750° K et sous 225 mm Hg (3).

Donnons un exemple :

		Vitesse initiale (mm Hg.min^{-1})
T = 734 °K	CH_3CHO pur	1.27
P_0 = 180 mm Hg	CH_3CHO + 0.61 % diacétyle	9.9

L'accélération se poursuit durant presque tout le cours de la réaction. Dans l'exemple précédent, il reste encore du diacétyle dans le mélange lorsque la moitié de l'aldéhyde a été décomposée. La pression limite atteinte est la même (à quelques % près) dans la réaction catalysée et dans la pyrolyse pure, c'est-à-dire 2 P_0. La figure 1 donne l'allure du phénomène.

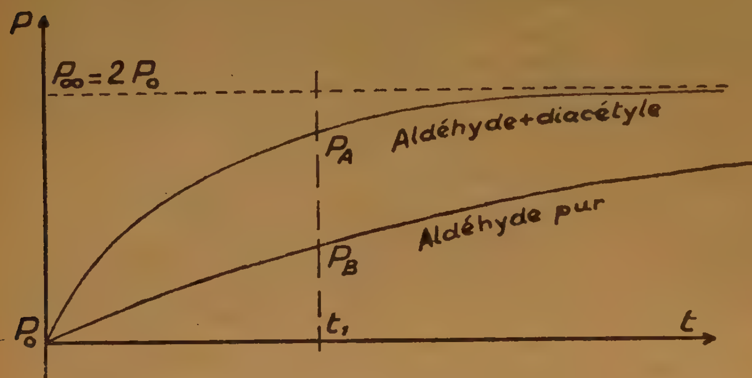


Fig. 1. — Allure générale de la décomposition thermique pure et de la pyrolyse sensibilisée par le diacétyle.

1. — *Analyse des gaz.*

Conditions expérimentales				CO % ± 1	CH_4 % ± 1
		Pression (mm Hg)			
Temp. °K	% diacétyle	initiale	finale (arrêt de la pyrol.)		
679	0.93	410	478	51	49
759	0.98	420	550	51	49

Comme dans la pyrolyse pure, nous avons donc très sensiblement :



$$CH_3CHO = CO + CH_4$$

2. — *Influence de la paroi.*

a) La réaction semble être légèrement sensible à l'état de la paroi des ampoules. Au cours des expériences qui sont relatées ci-dessous, nous ne leur avons fait subir aucun nettoyage. Comme nous le verrons plus loin, la reproductibilité des expériences à basse température (680-700 °K) n'est pas très bonne et semble due à une influence, légère, mais incontrôlable, de l'état de paroi de l'ampoule.

De plus, pendant les premières manipulations, la vitesse de réaction dans l'une des ampoules a été, légèrement, mais systématiquement, plus élevée que dans l'autre, même après avoir interverti leurs positions dans le four. Cette différence a disparu après un chauffage, sous vide, d'une journée vers 770° K. Le fait de laisser rentrer de l'air, à la pression atmosphérique, dans une ampoule chaude, ne paraît pas modifier ses propriétés cinétiques.

b) La vitesse initiale dans l'ampoule R remplie de tubes en pyrex (S/V = 12.2 cm^{-1}) est la moitié environ de celle qu'on observe, toutes choses égales d'ailleurs, dans une ampoule « vide » A ou B (S/V = 1.24 cm^{-1}). Nous n'avons pas pu mettre en évidence d'influence marquée de la température ou des concentrations sur ce rapport des vitesses.

c) La paroi semble donc avoir un effet inhibiteur, sur la pyrolyse de CH_3CHO induite par le diacétyle, beaucoup plus marquée que dans la pyrolyse induite par le peroxyde de dibutyle tertiaire (1). Par ailleurs, aucun effet inhibiteur de la paroi ne semble se manifester dans la pyrolyse de CH_3CHO pur. Il est d'usage d'interpréter par la participation d'un processus hétérogène de rupture des chaînes un effet inhibiteur de la paroi. Mais, dans le cas de CH_3CHO, on s'attendrait alors à le retrouver dans la pyrolyse de CH_3CHO pur dans le même domaine de température et à plus basse température dans la pyrolyse induite par le peroxyde. Or, l'expérience montre qu'il n'en est rien. Aussi ferons-nous remarquer que l'adsorption d'une seule couche monomoléculaire de diacétyle sur la surface de l'ampoule abaisserait la pression partielle de l'inducteur (qui est toujours en faible concentration) à 720 °K :

— de 1 à 0.97 mm Hg dans l'ampoule « vide » A ou B (S/V = 1.24 cm^{-1}) ;

— de 1 à 0.77 mm Hg dans l'ampoule « remplie » R (S/V = 12.2 cm^{-1}).

Par conséquent, une adsorption à la paroi de diacétyle (suivie d'une décomposition hétérogène

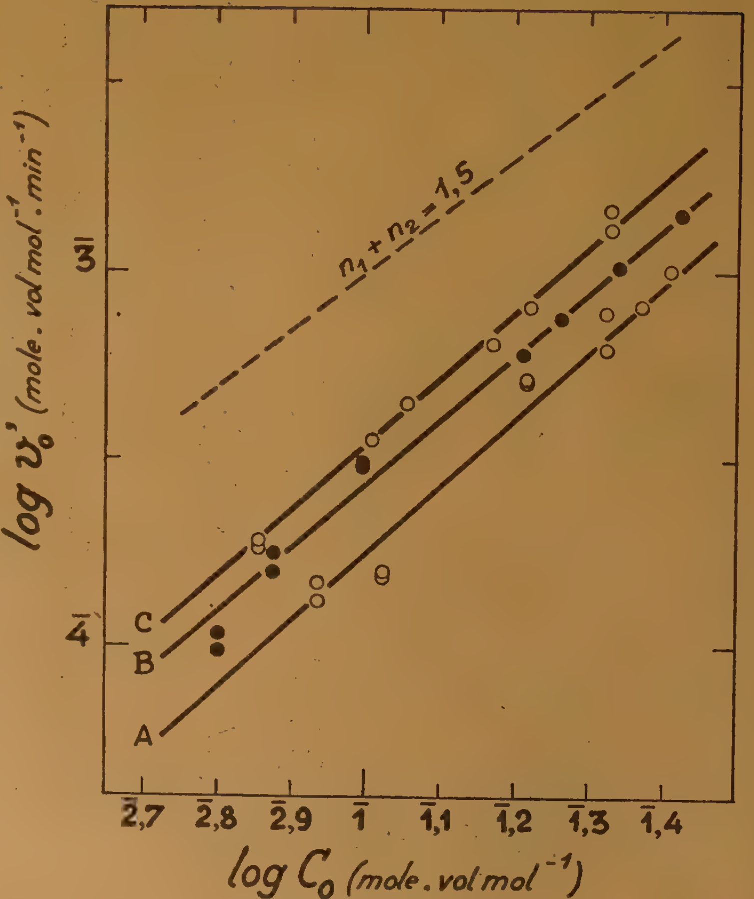


Fig. 2. — Influence de la concentration totale sur la vitesse initiale v'_0 (pour des mélanges de titres déterminés en diacétyle et en acétaldéhyde).

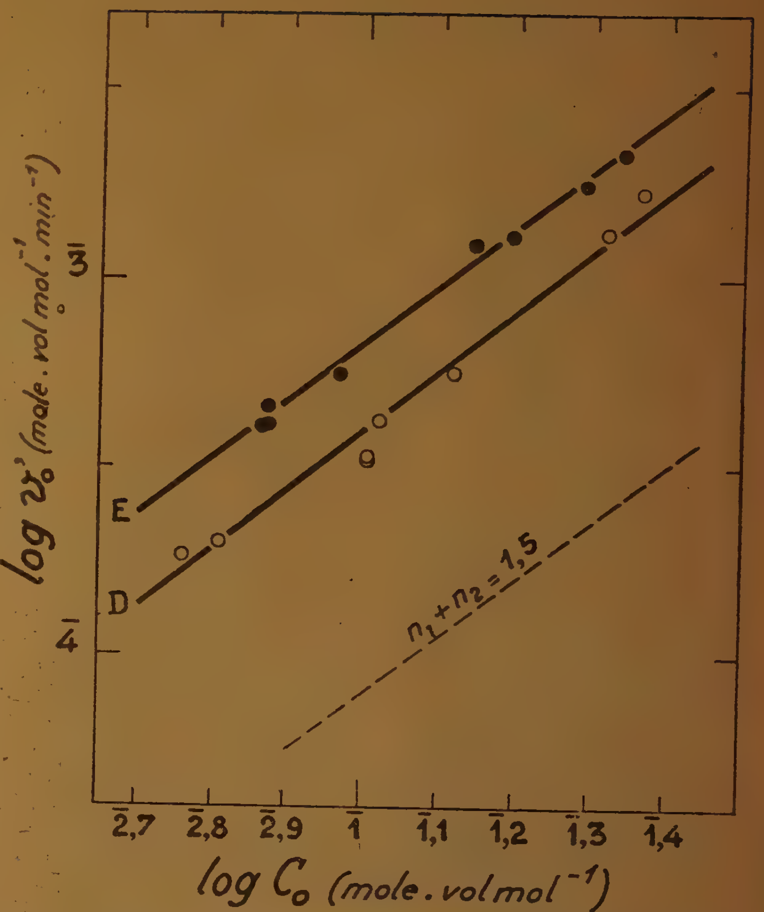


Fig. 3. — Influence de la concentration totale sur la vitesse initiale v'_0.

sans production de radicaux libres) conduirait à un abaissement de la concentration en phase gazeuse du diacétyle, plus important dans l'ampoule R que dans l'ampoule A ou B. Ceci conduirait alors à un ralentissement de la pyrolyse induite dans R par rapport à la réaction dans A ou B.

d) Quoiqu'il en soit, la vitesse initiale ne se trouve divisée que par 2 environ, lorsque le rapport S/V est multiplié par 10. D'autre part, comme nous le verrons plus loin, la réaction induite est très sensiblement d'ordre 1/2 par rapport au diacétyle (dans l'ampoule A ou B).

Aussi pensons-nous que la réaction induite est *sensiblement homogène, dans l'ampoule « vide » A ou B.*

Il est cependant possible que les vitesses mesurées pour la réaction induite soient légèrement inférieures à ce qu'elles seraient en l'absence de paroi, en particulier aux basses températures (680-700° K), là où, comme nous le verrons, les expériences sont le moins bien reproductibles.

Ceci introduira une légère imprécision dans la détermination de l'énergie d'activation de la réaction homogène. En particulier, si l'influence inhibitrice de la paroi est plus intense à basse température qu'à haute, l'énergie d'activation mesurée sera supérieure de quelques K cal. à l'énergie d'activation de la réaction homogène (en l'absence de paroi).

Tous les résultats rapportés ci-dessous ont été obtenus dans une ampoule « vide » A ou B ; nous avons rejeté les résultats des premières expériences, pour lesquelles on a observé une légère différence de vitesse entre les ampoules A et B.

3. — *Additivité quadratique des vitesses globales de décomposition dans une pyrolyse sensibilisée.*

Dans le domaine de température (680-760 °K) où nous avons étudié l'effet accélérateur du diacétyle, l'acétaldéhyde pur se décompose à une vitesse v_o non négligeable. Désignons par v''_o la vitesse de pyrolyse de l'acétaldéhyde en présence de diacétyle. Si la décomposition induite était seule à se produire, on observerait une vitesse v'_o.

Supposons que la pyrolyse de l'acétaldéhyde pur est elle-même une réaction en chaînes et que l'addition de diacétyle introduit un second processus d'initiation des chaînes, mais ne modifie pas la nature des processus de propagation et de rupture ; on peut montrer ([11]) qu'on a alors :

$$v''^2_o = v_o^2 + v'^2_o$$

Autrement dit, si l'on cherche à discerner (*) dans la vitesse v''_o observée pour une telle réaction, la part v'_o qui est liée à la présence de l'inducteur (c'est-à-dire la vitesse v'_o de la réaction induite supposée isolée), on est conduit à calculer v'_o à l'aide de la relation :

$$v'_o = \sqrt{v''^2_o - v_o^2}$$

Nous ferons ce calcul pour tous les résultats expérimentaux relatés ci-dessous. Notons que la vitesse v'_o ainsi calculée ne sera inférieure que de quelques % à la vitesse v''_o observée (cf. tableaux I, II et III).

4. — *Influence des concentrations sur la vitesse initiale.*

a) Dans les tableaux I, II et III et les figures 2, 3 et 4, sont groupés les résultats de neuf séries d'expériences. Dans chaque série, un même mélange est pyrolysé, à même température, mais sous différentes pressions. La pente des droites représentatives des variations de log v'_o en fonction de log C_o donne l'ordre global $n_1 + n_2$, somme de sordres partiels n_1 par rapport au diacétyle et n_2 par rapport à l'aldéhyde :

— dans les séries A, B et C : $n_1 + n_2 \simeq 1.7$.
— dans les séries D et E : $n_1 + n_2 \simeq 1.5$.
— dans les séries F, G, H et I : $n_1 + n_2 \simeq 1.4$.

Au total, on a donc en moyenne :

$$n_1 + n_2 \simeq 1.5$$

b) Dans les tableaux IV et V sont groupés les résultats de cinq séries d'expériences relatives à l'influence de la concentration en diacétyle.

En portant les valeurs de log v'_o en fonction de log (diacétyle)$_o$, on obtient 5 séries de points qui s'alignent sur des droites de pentes voisines de 0.5 (0.45 ± 0.05) (fig. 5 et 6).

L'ordre par rapport au diacétyle est donc voisin de 1/2 et l'ordre par rapport à l'aldéhyde de 1.

5. — *Influence de la température sur la vitesse initiale.*

Les chiffres du tableau VI permettent de déterminer (fig. 7) l'énergie d'activation globale de la réaction induite :

$$E' = 51.5 \pm 2 \text{ Kcal}$$

Remarque.

Il est pratiquement impossible de déterminer le nombre N de molécules d'aldéhyde décomposées en moyenne par molécule de diacétyle dans la pyrolyse induite, puisque la pression limite atteinte est la même (2 P_o) dans la réaction catalysée et dans la pyrolyse pure. On peut cependant déterminer une limite inférieure de N : plaçons-nous à l'instant t_1 (cf. fig. 1) où l'écart (en ordonnée) entre les deux courbes est maximum. Le rapport $(P_A - P_B)/p_o$ (où p_o représente la pression partielle initiale du diacétyle) représente une limite inférieure de N, en particulier parce qu'au temps t_1, le diacétyle n'a pas encore été entièrement décomposé.

(*) C'est là un problème tout à fait semblable à celui qui se pose aux photochimistes lorsqu'ils travaillent à des températures auxquelles leurs réactifs ne sont pas thermiquement stables ; c'est ce qu'on appelle alors la « correction de réaction noire » ([7]).

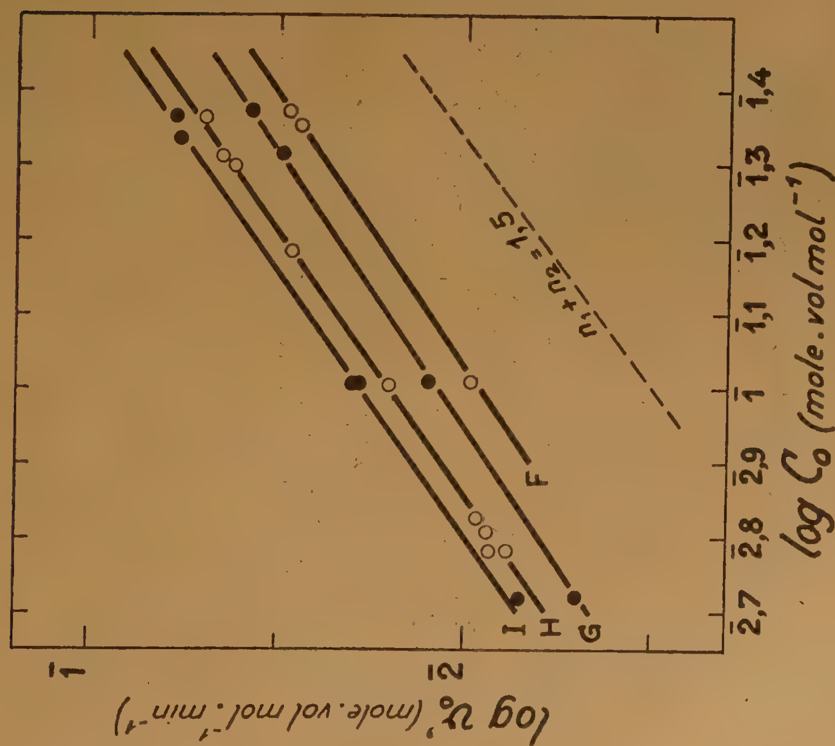


Fig. 4. — Influence de la concentration totale sur la vitesse initiale v'_0.

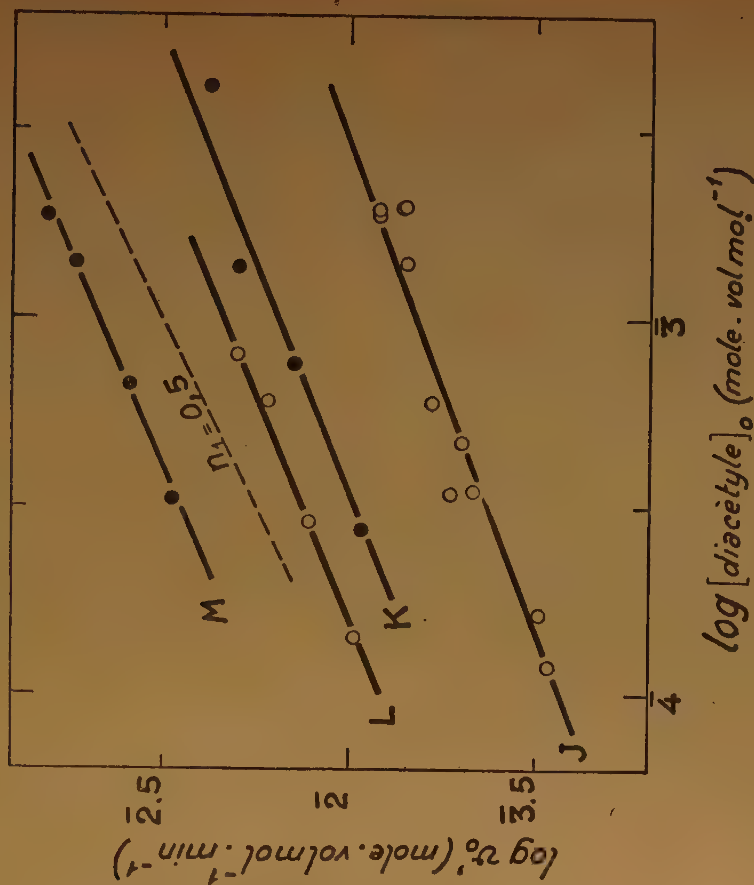


Fig. 5. — Influence de la concentration en diacétyle sur la vitesse initiale v'_0.

TABLEAU I

Temp. : 679.5 °K N° de série % de diac. en vol.	P_0 (mm Hg)	Vitesses initiales (mole. vol mol^{-1}.min^{-1}) $v''_0 \times 10^4$	$v_0 \times 10^4$	$v'_0 \times 10^4$
A 0.25 %	163	1.37	0.37	1.32
	163	1.53	0.37	1.48
	199	1.63	0.5	1.55
	199	1.59	0.5	1.51
	309	5.28	0.98	5.2
	309	5.07	0.98	4.98
	397.5	7.87	1.42	7.75
	398.5	6.44	1.42	6.28
	444	8.35	1.68	8.18
	485	10.3	1.93	10.1
B 0.485 %	119	1.11	0.235	1.085
	119	1.0	0.235	0.975
	141	1.64	0.3	1.61
	141	1.8	0.3	1.77
	187	3.17	0.46	3.14
	187	3.06	0.46	3.02
	306.5	6.17	0.965	6.1
	343.5	7.65	1.15	7.56
	413	10.4	1.51	10.3
	500.5	14.4	2.02	14.3
C 1.08 %	135.5	1.85	0.28	1.83
	135.5	1.92	0.28	1.9
	192.5	3.59	0.48	3.56
	214.5	4.5	0.56	4.47
	279	6.5	0.84	6.45
	313.5	8.18	1.0	8.13
	405	13.2	1.46	13.1
	405	14.7	1.46	14.6

TABLEAU II

N° de série Température % de diac. en vol.	P_0 (mm Hg)	Vitesses initiales (mole. vol mol^{-1}.min^{-1}) $v''_0 \times 10^4$	$v_0 \times 10^4$	$v'_0 \times 10^4$
D 680° K 0.62 %	109	1.85	0.205	1.84
	121.5	2.03	0.24	2.0
	192	3.33	0.48	3.3
	192.5	3.38	0.48	3.35
	198.5	4.28	0.5	4.24
	247.5	5.65	0.7	5.6
	395	13.25	1.4	13.2
	440	17	1.65	16.9
E 686° K 2.1 %	139.5	4.08	0.395	4.06
	142.5	4.13	0.41	4.11
	142.5	4.65	0.41	4.62
	177	5.65	0.56	5.62
	266	12.3	0.94	12.25
	299	13.1	1.24	13.05
	373	17.8	1.73	17.7
	416	21.4	2.03	21.3

TABLEAU III

Temp. : 756.5 °K N° de série % de diac. en vol.	P_0 (mm Hg)	Vitesses initiales (mole. vol mol^{-1}.min^{-1}) $v''_0 \times 10^3$	$v_0 \times 10^3$	$v'_0 \times 10^3$
F 0.14 %	216.5	9.83	1.76	9.67
	474.5	28.5	5.75	27.9
	494.5	29.9	6.1	29.8
G 0.28 %	110.6	5.08	0.65	5.04
	216.5	12.8	1.76	12.65
	436	31.6	5.05	31.3
	496.5	38.0	6.1	37.6
H 0.6 %	129	7.83	0.81	7.8
	129.5	8.65	0.81	8.6
	135.5	8.74	0.87	8.7
	141	9.35	0.93	9.3
	214	16.15	1.73	16.05
	321	29.4	3.2	29.2
	420	42.3	4.8	42.2
	430	45.2	4.9	45
	486	50.3	6.0	50
I 0.79 %	111	7.3	0.65	7.26
	111	7.1	0.65	7.07
	215	19.9	1.75	19.85
	215	19.2	1.75	19.1
	457	58.4	5.45	58.2
	489	59.8	6.0	59.5

TABLEAU IV

N° de série Température P_0 CH_3CHO	p_0 diacétyle (mm Hg)	v'_0 (mm Hg. min^{-1})
J 734° K 210 mm Hg	0.24	6.0
	0.24	6.05
	0.33	6.4
	0.7	11
	0.71	9.5
	0.96	10.2
	1.22	12.3
	2.85	14.5
	3.8	17.2
	4.0	16.9
	4.1	14.7
	4.1	14.8
K 734° K 483 mm Hg	0.555	19
	1.53	29
	2.8	41
	8.4	47.8

Tableau V

N° de série Température P_0CH_3CHO	log c_0 diacét. (mole. vol mol^{-1})	log v'$_0$ (mole vol mol^{-1}min^{-1})	Valeurs obtenues par interpolation sur les droites
L	$\bar{4}.15$	$\bar{3}.99$	F
756.5° K	$\bar{4}.46$	$\bar{2}.11$	G (fig. 4)
215 mm Hg	$\bar{4}.78$	$\bar{2}.22$	H
	$\bar{4}.905$	$\bar{2}.3$	I
M	$\bar{4}.52$	$\bar{2}.48$	F
756.5° K	$\bar{4}.82$	$\bar{2}.59$	G (fig. 4)
500 mm Hg	$\bar{3}.15$	$\bar{2}.735$	H
	$\bar{3}.27$	$\bar{2}.81$	I
N	$\bar{4}.41$	$\bar{4}.275$	A
679.5° K	$\bar{4}.7$	$\bar{4}.46$	B (fig. 2)
195 mm Hg	$\bar{3}.05$	$\bar{4}.57$	C

Tableau VI

$(CH_3CHO)_0 = 10{,}3.10^{-2}$ mole.vol mol^{-1}
(diacétyle)$_0$ = $6{,}275.10^{-4}$ mole.vol mol^{-1}

T °K	log v'$_0$ (mole.vol mol^{-1}.min^{-1})	Nature du point
679.5	$\bar{4}.46$	Interpolé sur la droite N.
680	$\bar{4}.63$	Interpolé sur la droite D.
680.5	$\bar{4}.57$	Moyenne de 5 expériences.
685.5	$\bar{4}.60$	Moyenne de 3 expériences.
686	$\bar{4}.60$	Interpolé sur la droite E.
689.5	$\bar{4}.74$	Moyenne de 4 expériences.
696	$\bar{4}.86$	Moyenne de 5 expériences.
716.5	$\bar{3}.40$	Moyenne de 4 expériences.
722	$\bar{3}.45$	Moyenne de 4 expériences.
726.5	$\bar{3}.61$	Moyenne de 3 expériences.
734	$\bar{3}.75$	Interpolé sur les droites J et K.
756	$\bar{2}.22$	Moyenne de 4 expériences.
756.5	$\bar{2}.25$	Interpolé sur les droites L et M.

Donnons deux exemples qui fixeront un ordre de grandeur :
— à 734° K, avec 0.12 % de diacétyle : N > 200,
— à 756° K, avec 0.66 % de diacétyle : N > 70.

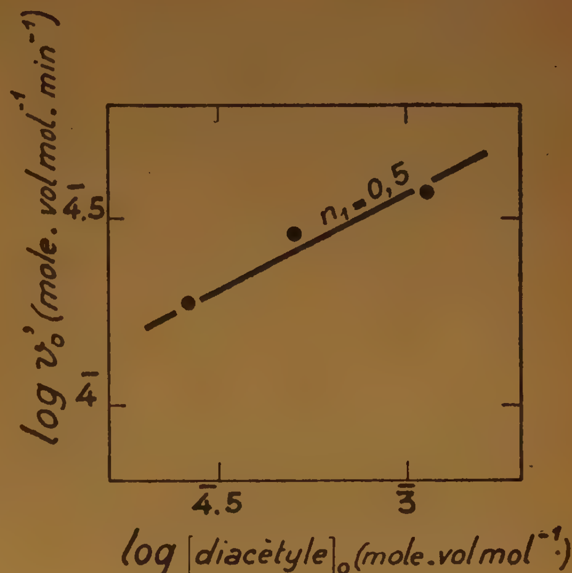


Fig. 6. — Influence de la concentration en diacétyle sur la vitesse initiale v'$_0$.

CONCLUSION

1. — En prenant la moyenne des résultats de Letort et de ceux d'Hinshelwood et Hutchinson et de Fletcher et Hinshelwood recalculés par Letort ([3]), on est conduit à représenter la vitesse initiale de pyrolyse de CH_3CHO pur, entre 700 et 890 °K, par la relation suivante :

$$v_0 = 0{,}4.10^{13}\,(CH_3CHO)_0^{3/2}.\ e^{-\frac{48.000}{1{,}98T}} \qquad (1)$$

les concentrations étant exprimées en mole.volume molaire^{-1} et le temps en minute.

Les quelques mesures du présent travail sont compatibles avec cette relation.

Nous avons montré ici que la vitesse initiale v"$_0$ de pyrolyse de CH_3CHO en présence d'une petite quantité de diacétyle, entre 680 et 760 °K, peut être représentée par la relation :

$$v''_0 = \sqrt{v_0^2 + v'^2_0} \qquad (2)$$

avec

$$v'_0 = 5{,}25.10^{15}\,(\text{diacétyle})_0^{1/2}\,(CH_3CHO)_0^{1}.\ e^{-\frac{51.500}{1{,}98T}} \qquad (3)$$

en utilisant les mêmes unités que précédemment.

On remarque une grande analogie formelle entre les relations (1) et (3) : l'ordre 3/2 de la pyrolyse « pure » est égal à la somme (1/2 + 1) des ordres partiels de la pyrolyse induite ; les énergies d'activation (48 ± 2 et 51.5 ± 2 Kcal) sont égales aux erreurs d'expérience près (50 Kcal environ). Ces faits constituent de nouveaux arguments en faveur de l'interprétation par un *mécanisme en chaînes par radicaux libres* de la pyrolyse de CH_3CHO *pur*, et sont compatibles avec l'hypothèse que l'addition de diacétyle provoque seulement l'apparition d'un second processus d'initiation des chaînes.

2. — Nos résultats ne nous permettent donc pas de souscrire à l'interprétation, par un mécanisme moléculaire, de la pyrolyse de l'acétaldéhyde pur.

Les arguments invoqués par Morris (5) en faveur de cette interprétation ont d'ailleurs été critiqués récemment.

En 1949, Niclause, Goldfinger et Letort (8) ont montré que le traitement à l'hydroquinone préconisé par Morris n'améliore pas la pureté du produit préparé par la technique des distillations sous haut vide à très basse température. Ces auteurs ont montré en outre, par la technique de « prépyrolyse », que la réaction étudiée par Letort (3) est bien la pyrolyse de CH_3CHO *pur*. Il semble donc que, dans les expériences de Morris, le rôle de l'hydroquinone ait été, non pas d'éliminer une impureté accélératrice, mais de contaminer l'acétaldéhyde par une substance qui inhibe sa décomposition en chaînes. Cette conclusion vient d'être confirmée récemment par Zemany et Burton (9).

Par ailleurs, les résultats de Morris sur la pyrolyse de mélanges $CH_3CHO + CD_3CDO$ ne semblent pas permettre des conclusions aussi tranchées que le pense cet auteur : l'examen qualitatif des spectres infra rouges complexes, donnés comme preuve de la composition isotopique des produits de décomposition ne montre aucunement une disparition des méthanes mixtes lorsque les aldéhydes ont été traités à l'hydroquinone.

Zemany et Burton (9) et, indépendamment, Wall et Moore (10) viennent d'ailleurs de mettre en évidence, au spectromètre de masse, l'apparition de méthanes mixtes, que les aldéhydes aient été traités ou non à l'hydroquinone.

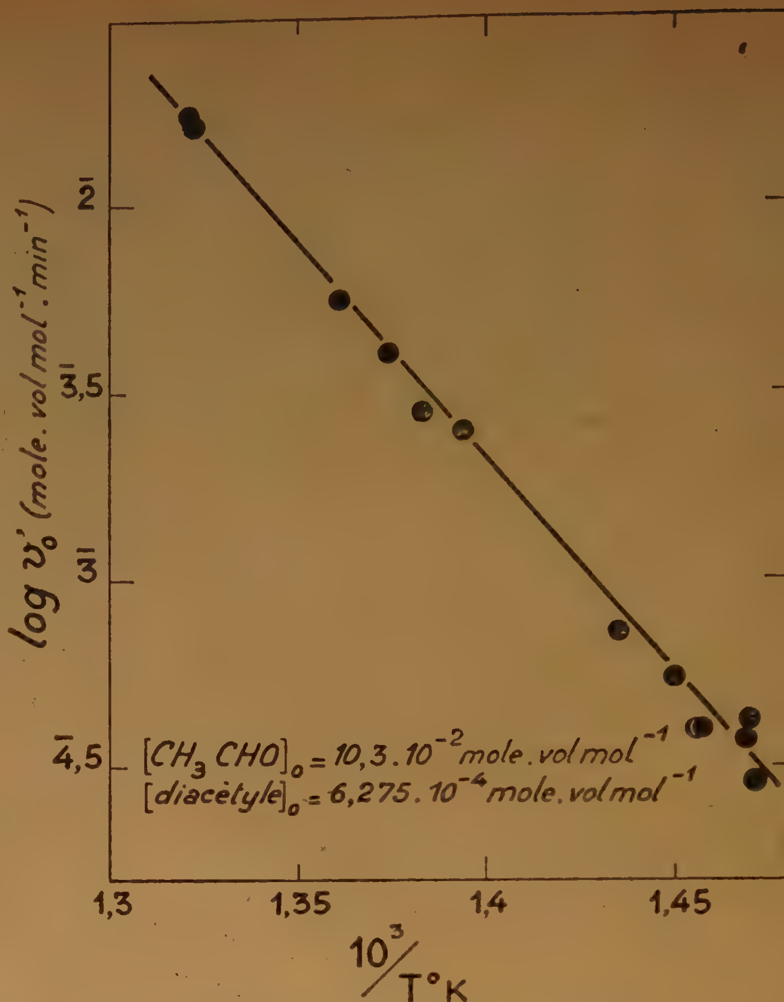


Fig. 7. — Influence de la température sur la vitesse initiale v'_0

Ces trois travaux récents (8) (9) (10) réfutent donc celui de Morris (5) et conduisent à interpréter par un mécanisme en chaînes la décomposition thermique de CH_3CHO pur, en accord avec notre étude sur la pyrolyse sensibilisée par le diacétyle.

Dans une publication ultérieure (11), l'un de nous rassemblera et discutera en détail les nombreux arguments qu'on possède en faveur de cette interprétation.

Faculté des Sciences de Nancy,
Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques.

RÉFÉRENCES

(1) Boyer A., Niclause M. et Letort M. — *J. de Chimie phys.*, **49**, 337 (1952).
(2) Rice F. O. et Herzfeld K. F. — *J. Am. Chem., Soc.* **56**, 284 (1934).

(3) Letort M. — *J. de Chimie phys.*, **34**, 265, 355 et 428 (1937).
(4) Smith R. E. et Hinshelwood C. N. — *Proc. Roy. Soc.* (London), **A 175**, 131 (1940).
(5) Morris J. C. — *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2535 (1941) ; **66**, 584 (1944).
(6) Rice F. O. et Walters W. D. — *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1701 (1941).
(7) Cf. par exemple Rollefson G. K. et Burton M. — *Photochemistry and the Mechanism of Chemical Reactions*, p. 301, New-York (1942).
(8) Niclause M., Goldfinger P. et Letort M. — *C. R.*, Paris, **229**, 437 (1949).
(9) Zemany P. D. et Burton M. — *J. Phys. and Colloid Chem.*, **55**, 949 (1951).
(10) Wall L. A. et Moore W. J. — *J. Phys. and Colloid Chem.*, **55**, 965 (1951).
(11) Niclause M. — *Thèse* (à paraître prochainement).

CINÉTIQUE DE PYROLYSE DES ALDÉHYDES ALIPHATIQUES EN PHASE GAZEUSE

III. — Pyrolyse du propionaldéhyde entre 690 et 770° K Sa sensibilisation par le diacétyle *

par André BOYER et Michel NICLAUSE

Manuscrit reçu le 14-3-52

SOMMAIRE

Les auteurs rapportent leurs résultats expérimentaux concernant l'étude comparée de la pyrolyse en phase gazeuse du propionaldéhyde, pur d'une part, additionné de petites quantités (0,3 à 3 % en volume) de diacétyle d'autre part.

Contrairement à l'opinion généralement admise, la décomposition thermique du propionaldéhyde à des températures suffisamment basses (420-500° C), est analogue à celle de l'acétaldéhyde.

L'équation stoechiométrique est essentiellement :



$$C_2H_5CHO = C_2H_6 + CO$$

La vitesse initiale v_0 de pyrolyse du propionaldéhyde pur est donnée par la relation :

$$v_0 = 1{,}45.\ 10^{13}.\ (C_2H_5CHO)_0^{3/2}.\ e^{-\frac{50.300}{1{,}98.T}}$$

La vitesse initiale v''_0 de pyrolyse en présence de diacétyle peut être représentée par l'équation :

$$v_0'' = (v_0^2 + v'^2_0)^{1/2}$$

avec :

$$v'_0 = 1{,}8.\ 10^{15}.\ (\text{diacétyle})_0^{1/2}.\ (C_2H_5CHO)_0^1.\ e^{-\frac{52.000}{1{,}98.T}}$$

les concentrations étant exprimées en mole. volume molaire^{-1} et les vitesses en mole C_2H_5CHO. volume molaire $^{-1}$. min $^{-1}$.

Ces faits conduisent à interpréter ces deux réactions de décomposition thermique du propionaldéhyde par un mécanisme en chaînes, dans lequel le radical $C_2H_5^-$ serait porteur de chaînes.

Les complications qui apparaissent au-delà de 500° C semblent dues à l'instabilité thermique du radical $C_2H_5^-$ à haute température.

Comparant et discutant en détail, ultérieurement, les réactions de décomposition (thermique ou photochimique) des aldéhydes acétique et propionique, on cherchera à en préciser le mécanisme de décomposition.

Tandis que l'acétaldéhyde a donné lieu à un très grand nombre de travaux cinétiques, on trouve dans la littérature relativement peu de mémoires sur les réactions de décomposition du propionaldéhyde.

D'après les travaux d'Hinshelwood et Thompson (1) et de Winkler, Fletcher et Hinshelwood (2), essentiellement basés sur des mesures de temps t_{50} et t_{75} (**), la pyrolyse du propionaldéhyde pur, dans une ampoule « vide » en silice, est pratiquement homogène. Les produits principaux de décomposition sont CO et C_2H_6, mais, dans le domaine de température (770-870° K) auxquelles ont travaillé ces auteurs, la réaction serait compliquée par la décomposition ultérieure de l'éthane formé.

Le rapport t_{75}/t_{50}, pour cette réaction, serait voisin de 2, c'est-à-dire que l' « ordre en fonction du temps » serait sensiblement égal à 1. Winkler, Fletcher et Hinshelwood (2) concluent à une *réaction moléculaire* (quasi-monomoléculaire). Le mécanisme de pyrolyse du propionaldéhyde serait dès lors très différent de celui de décomposition thermique de l'acétaldéhyde.

Mais quelques autres travaux jettent le doute sur cette conclusion et plaident en faveur de l'interprétation par un *mécanisme en chaînes par radicaux libres* de la pyrolyse du propionaldéhyde pur :

a) le propionaldéhyde accélère notablement la vitesse de conversion para-ortho hydrogène (3) ;

b) l'iode catalyse la pyrolyse de C_2H_5CHO vers 620° K (4) ;

c) la décomposition en chaînes de C_2H_5CHO peut être initiée photochimiquement (5) ;

d) NO (6) et le propylène (7) inhibent la pyrolyse de C_2H_5CHO pur.

Afin de trancher la question, il nous a paru utile de reprendre l'étude des réactions de pyrolyse de C_2H_5CHO sur de nouvelles bases, qui nous ont été suggérées par les considérations suivantes.

1. — A la lumière des travaux de Letort (8) sur l'acétaldéhyde et de la discussion qu'il a donnée des

---

(*) La présence étude a été résumée dans une courte note (11).

(**) t_x désigne le temps auquel x % de propionaldéhyde sont décomposés.

différentes méthodes de détermination de l'ordre d'une réaction, étant donné en outre la complexité des produits de pyrolyse de C_2H_5CHO pur, il semble encore plus indiqué dans ce cas que dans celui de l'acétaldéhyde, de s'intéresser pour une étude cinétique à la *vitesse initiale* v_0 de la réaction plutôt qu'aux durées t_{50} et t_{75}.

2. — D'autre part, nous avons travaillé dans un domaine de *températures* (690-770° K) *plus basses* que celles utilisées au laboratoire d'HINSHELWOOD (770-870° K), dans l'espoir de trouver un mélange moins complexe de produits de décomposition.

3. — L'observation de l'effet inducteur de radicaux libres sur la décomposition d'une substance, s'il ne prouve pas à lui seul que la pyrolyse de la substance *pure* relève d'un mécanisme en chaînes par radicaux libres, constitue néanmoins un argument sérieux en faveur de cette interprétation. Aussi avons-nous essayé d'induire la pyrolyse de C_2H_5CHO par les mêmes substances (peroxyde de di-butyle tertiaire et diacétyle) que celles utilisées, dans les deux premiers travaux (9) (10) de cette série, pour induire la pyrolyse de CH_3CHO.

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

Nous avons utilisé le montage et la technique expérimentale décrits précédemment (9). Pour préparer du propionaldéhyde pur, nous sommes partis tantôt d'un produit commercial, tantôt d'aldéhyde préparé au laboratoire par oxydation chromique d'alcool propylique soigneusement distillé.

L'aldéhyde est séché sur SO_4Ca, distillé à la pression atmosphérique dans un intervalle de 1°. Ensuite, on le dégaze et on le distille sous haut vide, à basse température, suivant la technique utilisée pour l'acétaldéhyde (9).

Toutes les vitesses initiales données ci-dessous sont les vitesses corrigées (correction d' « espace mort »), c'est-à-dire les vitesses qu'on observerait en l'absence d' « espace mort ».

PYROLYSE DU PROPIONALDÉHYDE PUR ENTRE 690 ET 770° K

Nos expériences ont été effectuées à des pressions initiales comprises entre 100 et 250 mm Hg ; nous avons dû nous limiter à cette dernière pression, par suite de la tension de vapeur, relativement basse à la température ambiante, du propionaldéhyde.

1. — Analyse des gaz de pyrolyse.

On constate, comme prévu, qu'à des températures inférieures à 760° K, la pyrolyse d'une mole C_2H_5CHO donne essentiellement un mélange sensiblement équimoléculaire $CO + C_2H_6$.

En accord avec l'analyse des gaz, on constate que la pression limite atteinte, lorsque tout l'aldéhyde a été pyrolysé, est très sensiblement double de la pression initiale (après correction d' « espace mort »).

$p_0 \simeq 200$ mm Hg — Arrêt de la pyrolyse à 15 % de décomposition.

	T°K	CO %	C_2H_6 %	CH_4 %	C_2H_4 %	H_2 %
Présent travail	700	50.2	47.6	<0.1	1	1.1
	716	50.0	47.0	0.4	1.5	1.1
	759	49.2	45.4	0.8	2.8	1.7
D'après W. F. et H. (2)	822	49	28	6.5	6	3

2. — Influence de la paroi.

a) *Evolution de la paroi.*

Pendant les premières manipulations (vers 690° K), la vitesse initiale décroît d'une expérience à la suivante, mais se stabilise, après quelques manipulations, à une limite commune aux deux ampoules « vides » A et B. Après un nettoyage des ampoules au mélange sulfonitrique chaud, suivi d'un rinçage à l'eau ammoniacale, puis à l'eau distillée, la vitesse initiale reprend des valeurs aberrantes, pour se stabiliser à nouveau après quelques manipulations.

Notons enfin que la paroi des ampoules, après un long emploi, paraît recouverte d'un très léger voile grisâtre.

b) *Influence du rapport S/V.*

A 729° K, la vitesse initiale dans l'ampoule R ($S/V = 12.2$ cm^{-1}) est légèrement supérieure (25 % environ) à celle observée dans une ampoule « vide » A ou B ($S/V = 1.24$ cm^{-1}).

Ceci a été observé également par WINKLER, FLETCHER et HINSHELWOOD (2).

L'influence du rapport S/V étant faible, la réaction dans l'ampoule « vide » A ou B peut être considérée comme *pratiquement homogène.*

C'est dans l'ampoule « vide » A ou B qu'ont été effectuées toutes les expériences relatées ci-dessous. Les premières manipulations aberrantes n'ont pas été retenues.

3. — Ordre n_0 en fonction des données initiales.

Dans le tableau I sont groupés les résultats de cinq séries d'expériences.

Tableau I

N° de série Température	p_0 (mm Hg)	v_0 (mm Hg. min^{-1})
A 694° K	180	0.107
	191.5	0.14
	205	0.13
B 713° K	118	0.167
	118	0.166
	119	0.16
	127	0.18
	148	0.25
	P. 158	P. 0.27
	190	0.33
	193.5	0.36
	220	0.425
	220.7	0.44
	P. 221	P. 0.41
	247.5	0.51
	P. 256	P. 0.59
C 729° K	117.5	0.30
	117.5	0.30
	213	0.735
	P. 247	P. 0.90
D 755° K	156	1.73
	166.3	1.8
	191.5	2.5
	197.5	2.45
	199	3.1
	208	2.45
	217	2.66
	218.5	3.35
E 769° K	165	3.25
	167	3.42
	175.5	3.48
	178	3.55
	191	4.1
	201	4.7
	203.5	4.6
	206.5	5.0
	208.5	4.85
	211.5	4.75

En portant les valeurs de log v_0 en fonction de log $(C_2H_5CHO)_0$, on obtient cinq séries de points, qui s'alignent sur des droites de pente 3/2 (fig. 1).

L'ordre n_0 est donc égal à 3/2.

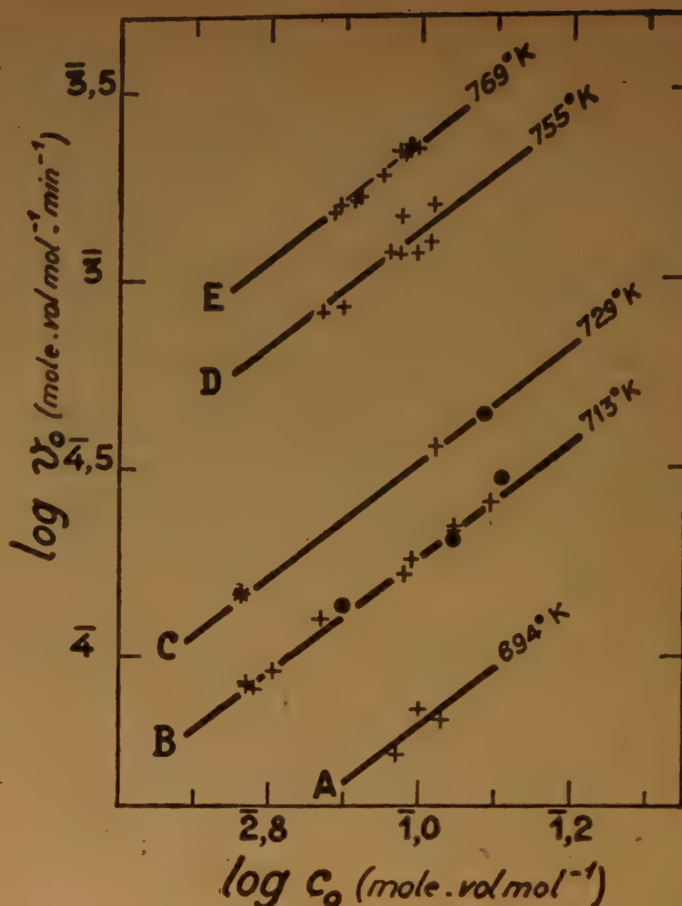


Fig. 1. — Détermination de l'ordre n_0 de la pyrolyse pure.

4. — Influence de la température sur la vitesse initiale.

Tableau II

$(C_2H_5CHO)_0 = 8{,}32.10^{-2}$ mole.vol mol^{-1}

T°K	log v_0 (mole. vol mol^{-1} . min^{-1})*
694	$\bar{5}.69$
713	$\bar{4}.14$
729	$\bar{4}.4$
755	$\bar{3}.01$
769	$\bar{3}.24$

* Valeurs obtenues par interpolation sur les droites de la fig. 1.

Les valeurs du tableau II permettent de déterminer (fig. 2) l'énergie d'activation globale de la réaction :

$$E = 50.3 \pm 2 \text{ Kcal.}$$

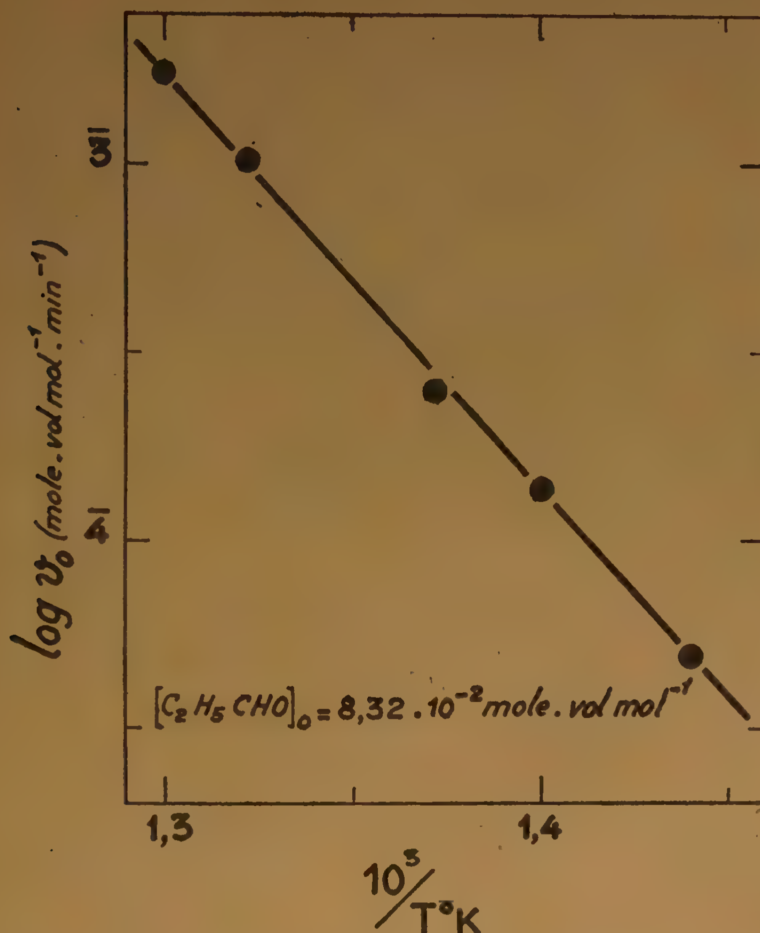


Fig. 2. — Détermination de l'énergie d'activation globale de la pyrolyse pure.

En résumé, entre 690 et 770° K, la vitesse initiale de pyrolyse homogène du propionaldéhyde pur peut être représentée par la relation :

$$v_0 = -\left(\frac{d(C_2H_5CHO)}{dt}\right)_0 = 1,45.10^{13}.(C_2H_5CHO)_0^{3/2}.\ e^{-\frac{50.300}{1,98T}}$$

les concentrations étant exprimées en mole.volume molaire^{-1} et le temps en minute.

Remarque : « prépyrolyse ».

Afin de nous assurer que nos expériences n'ont pas été perturbées par la présence insidieuse d'impuretés accélératrices (consommées au cours de la réaction), nous avons appliqué la technique de « prépyrolyse » utilisée, dans le cas de l'acétaldéhyde, par Niclause, Goldfinger et Letort [12]. Nous avons donc fait subir au propionaldéhyde une pyrolyse partielle; nous avons séparé par distillation la fraction n'ayant pas réagi et nous l'avons soumise à une nouvelle pyrolyse (expériences marquées P dans le tableau I et • sur la figure 1). On ne remarque aucune différence systématique entre le propionaldéhyde « prépyrolysé » et l'aldéhyde initial.

PYROLYSE DU PROPIONALDÉHYDE SENSIBILISÉE PAR LE DIACÉTYLE ENTRE 690 ET 770° K

L'addition de petites quantités de diacétyle accélère la décomposition thermique du propionaldéhyde entre 690 et 770° K.

Donnons un exemple :

		vitesse initiale mm Hg. min^{-1}
T = 734° K	C_2H_5CHO pur	0.74
p_0 = 180 mm Hg	C_2H_5CHO + 0.61 % diacétyle	2.4

L'accélération se poursuit durant presque tout le cours de la réaction. Dans l'exemple précédent, il reste encore du diacétyle dans le mélange lorsque la moitié de l'aldéhyde a été décomposé. La pression limite atteinte est la même (à quelques % près) dans la réaction catalysée et dans la pyrolyse pure, c'est-à-dire très sensiblement 2 P_0. L'allure du phénomène est la même que dans le cas de l'acétaldéhyde [fig. 1 de la communication II [10]].

1. — *Analyse des gaz.*

$P_0 \simeq$ 180 mm Hg - Arrêt de la pyrolyse à 21 % de décomposition

T°K	% diacétyle	CO %	C_2H_6 %	CH_4 %	C_2H_4 %	H_2 %
698	0.90	50.8	46.5	0.7	1	1
700	4.2	50.1	45.5	1.1	2.0	1.1
760	0.92	49.1	44.6	1	3	2.2

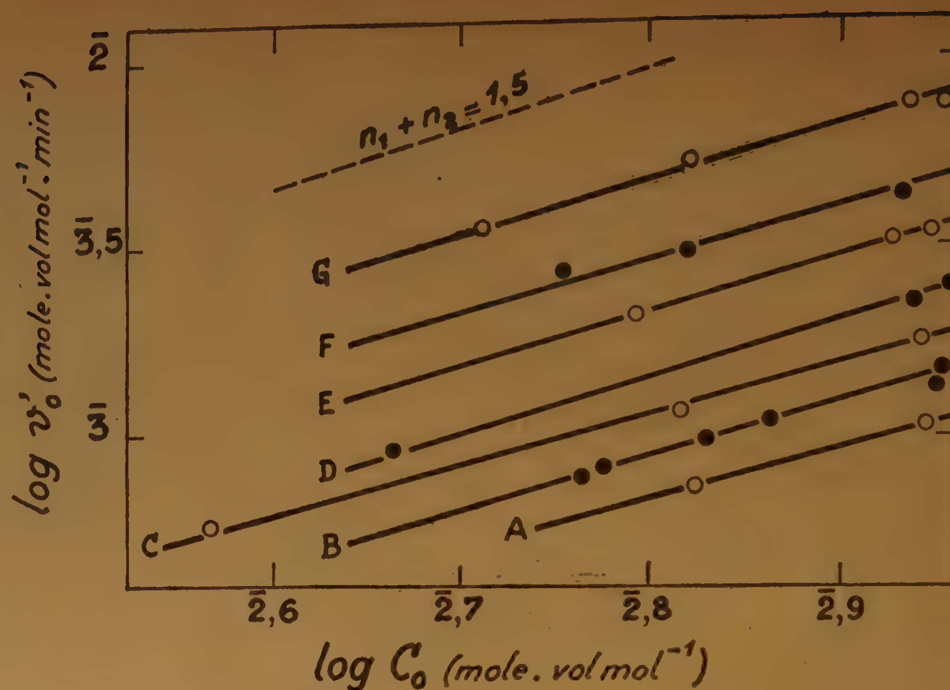


Fig. 3. — Influence de la concentration totale sur la vitesse initiale v'_0 (pour des mélanges de titres déterminés en diacétyle et en propionaldéhyde).

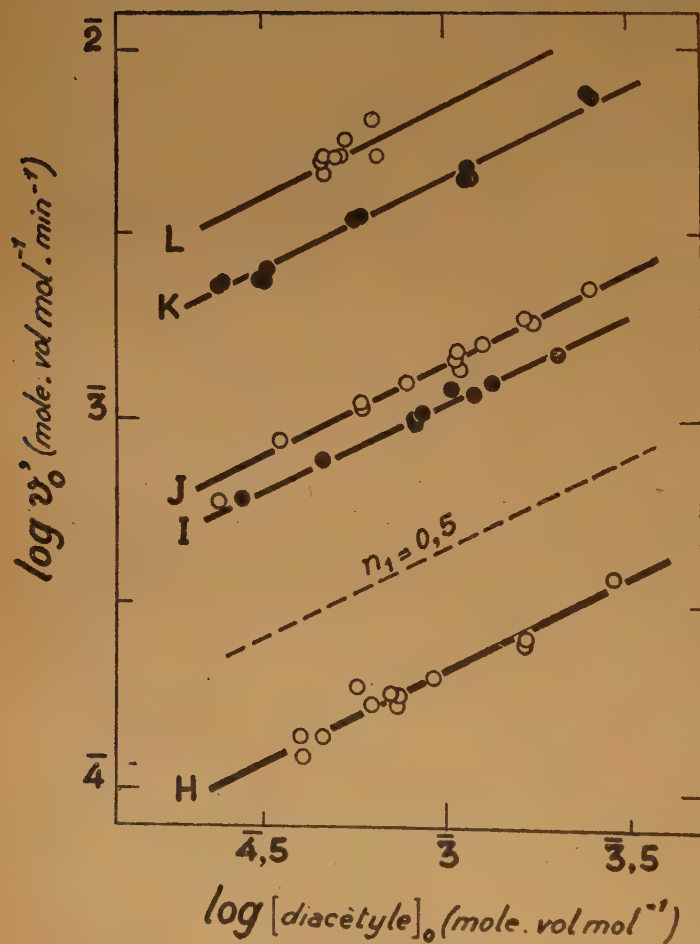


Fig. 4. — Influence de la concentration en diacétyle sur la vitesse initiale v'_0.

Comme la pyrolyse pure, la pyrolyse sensibilisée d'une mole C_2H_5CHO donne essentiellement un mélange sensiblement équimoléculaire $CO + C_2H_6$.

2. — *Influence du rapport S/V.*

La vitesse initiale de la pyrolyse sensibilisée n'est que légèrement inférieure (10 % environ) dans l'ampoule « remplie » R (S/V = 12.2 cm^{-1}) à sa valeur dans une ampoule « vide » A ou B (S/V = 1.24 cm^{-1}). La pyrolyse sensibilisée est donc *pratiquement homogène* dans une ampoule «vide» A ou B.

3. — *Additivité quadratique des vitesses globales de décomposition dans la pyrolyse sensibilisée.*

Comme dans le cas de l'acétaldéhyde, dans le domaine de température (690-770° K) où nous avons étudié l'effet accélérateur du diacétyle, le propionaldéhyde pur se décompose à une vitesse v_0 qui n'est pas négligeable.

Dans ce qui suit, nous avons calculé la vitesse fictive v'_0 (vitesse de la réaction induite supposée isolée) à l'aide de la relation (cf. [10] et [13]) :

$$v'_0 = \sqrt{v''^2_0 - v_0^2}$$

en désignant par v''_0 la vitesse observée dans la pyrolyse du propionaldéhyde en présence de diacétyle. Notons que, dans les expériences relatées ci-dessous, la vitesse v'_0 ainsi calculée ne sera inférieure que de quelques % à la vitesse v''_0 observée (cf. tableaux III et IV).

4. — *Influence des concentrations sur la vitesse initiale.*

a) Dans les tableaux III et IV et la figure 3 sont groupés les résultats de sept séries d'expériences. Dans chaque série, un même mélange (C_2H_5CHO + ε diacétyle) est pyrolysé, à même température, mais sous différentes pressions.

La pente des droites représentatives des variations de log v'_0 en fonction de log C_0 donne l'ordre global $n_1 + n_2$, somme des ordres partiels, n_1 par rapport au diacétyle, n_2 par rapport à l'aldéhyde.

Comme le montre la figure 3, $n_1 + n_2$ est compris entre 1,4 et 1,5 (moyenne = 1,43), c'est-à-dire voisin de 1,5.

b) Dans le tableau V sont groupés les résultats de cinq séries d'expériences relatives à l'influence de la concentration en diacétyle.

En portant les valeurs de log v'_0 en fonction de log (diacétyle)$_0$, on obtient cinq séries de points qui s'alignent sur des droites de pentes comprises entre 0,47 et 0,5 (fig. 4).

L'ordre par rapport au diacétyle est donc voisin de 1/2 et l'ordre par rapport à l'aldéhyde de 1.

TABLEAU III

T = 732° K — N° de série % de diac. en vol.	P_0 (mm Hg)	Vitesses initiales (mole.vol mol^{-1}.min^{-1}) $v''_0 \times 10^4$	$v_0 \times 10^4$	$v'_0 \times 10^4$
A 0.68 %	136	7.68	2.45	7.3
	180	11.3	3.72	10.65
B 1.21 %	118.5	8.08	1.97	7.8
	122	8.42	2.04	8.2
	138	10.05	2.45	9.75
	149	11.3	2.8	10.9
	182	14.0	3.75	13.4
	183	15.4	3.8	15.0
C 1.97 %	75	5.83	1.0	5.75
	134	11.85	2.4	11.6
	178.5	18.1	3.7	17.7

TABLEAU IV

T = 755.5 °K — N° de série % de diac. en vol.	P_0 (mm Hg)	Vitesses initiales (mole.vol mol^{-1}.min^{-1}) $v''_0 \times 10^4$	$v_0 \times 10^4$	$v'_0 \times 10^4$
D 0.36 %	97	10.0	4.25	9.07
	182.5	25.15	11.2	22.5
	190.5	27.55	12.0	24.8
E 0.663 %	130.5	22.05	6.75	21.0
	178	34.4	10.7	32.7
	186	36.05	11.5	34.3
F 1.31 %	119.5	28.0	5.9	27.3
	139	31.8	7.4	31.0
	180	44.6	11.0	43.2
G 2.83 %	108.2	36.05	5.0	35.8
	139.3	52.7	7.4	52.2
	181.3	75.0	11.2	74.0
	189	75.0	11.7	74.0

5. — *Influence de la température sur la vitesse initiale.*

Les chiffres du tableau VI permettent de déterminer (fig. 5) l'énergie d'activation globale de la réaction induite :

$$E' = 52 \pm 2 \text{ Kcal}$$

En résumé, la vitesse initiale de cette réaction induite peut être représentée par la relation :

$$v'_0 = -\left(\frac{d(C_2H_5CHO)}{dt}\right)'_0 = 1{,}8.\,10^{15}\ (\text{diacétyle})_0^{1/2}\ (C_2H_5CHO)_0^{1}\,.\,e^{-\frac{52.000}{1{,}98T}}$$

TABLEAU V

N° de série Température P_0 C_2H_5CHO v_0 (pyrolyse pure)	p_0 diacétyle (mm Hg)	v'_0 (mm Hg.min^{-1})
H 695° K 172 mm Hg 0.10 mm Hg.min^{-1}	0.78	0.27
	0.79	0.24
	0.88	0.27
	1.11	0.37
	1.22	0.33
	1.37	0.35
	1.43	0.33
	1.43	0.35
	1.80	0.39
	3.18	0.48
	3.20	0.50
	5.55	0.73
I 732° K 140 mm Hg 0.46 mm Hg. min^{-1}	0.57	1.24
	0.95	1.59
	0.95........	........1.58..(* A)
	1.70........	........2.05..(* B)
	1.72	2.00
	1.80	2.15
	2.13	2.45
	2.48	2.38
	2.48	2.41
	2.76........	........2.6 ..(* C)
	4.15	3.07
J 732° K 181 mm Hg 0.66 mm Hg.min^{-1}	0.49	1.21
	0.72	1.77
	1.21	2.18
	1.23........	........2.26..(* A)
	1.61	2.56
	2.19........	........2.95..(* B)
	2.22	3.1
	2.26	2.78
	2.60	3.29
	3.40	3.85
	3.57........	........3.7 ..(* C)
	5.08	4.60
K 755.5° K 186 mm Hg 2.0 mm Hg.min^{-1}	0.51	4.85
	0.53	4.90
	0.67........	........5.00..(* D)
	0.69	5.40
	1.19	7.35
	1.24........	........7.4 ..(* E)
	2.40	9.40
	2.45........	........10.1 ..(* F)
	2.50	9.40
	5.30........	........16.0 ..(* G)
	5.40	15.7
L 765.5° K 188.5 mm Hg 3.1 mm Hg.min^{-1}	1.00	11.0
	1.00	10.4
	1.01	9.7
	1.08	10.9
	1.11	11.0
	1.14	12.1
	1.36	13.7
	1.41	11.0

* Valeurs obtenues par interpolation sur les droites de la fig. 3.

TABLEAU VI

$(C_2H_5CHO)_0 = 8{,}88.10^{-2}$ mole.vol mol^{-1}
(diacétyle)$_0$ = $6{,}28.10^{-4}$ mole. vol mol^{-1}

T° K	log v'_0 (mole.vol mol^{-1}, min^{-1}) *
695	$\bar{4}.23$
732	3.05
755.5	$\bar{3}.55$
765.5	$\bar{3}.75$

* Valeurs obtenues par interpolation sur les droites H, J, K et L de la figure 4.

les concentrations étant exprimées en mole.volume molaire^{-1} et le temps en minute.

v'_0 représente, rappelons-le, la vitesse initiale de la réaction induite supposée isolée.

La vitesse initiale v''_0 observée lorsqu'on pyrolyse le propionaldéhyde en présence d'une petite quantité de diacétyle peut être représentée par :

$$v''_0 = \sqrt{v_0^2 + v'^2_0}$$

avec : $v_0 = 1{,}45.10^{13}\ (C_2H_5CHO)_0^{3/2}..\ e^{-\frac{50.300}{1.98\ T}}$

en utilisant les mêmes unités que précédemment.

Remarque.

Il est pratiquement impossible de déterminer le nombre N de molécules de propionaldéhyde décomposées en moyenne par molécule de diacétyle dans la pyrolyse induite, ceci pour les mêmes raisons que celles qui ont été invoquées pour l'acétaldéhyde [10].

On peut tout au plus déterminer une limite inférieure de N ; donnons un exemple pour fixer les idées :

à 730° K, avec 0.5 % de diacétyle : N > 70.

ESSAIS D'INDUCTION, PAR LE PEROXYDE DE DI-BUTYLE TERTIAIRE DE LA PYROLYSE DU PROPIONALDÉHYDE VERS 450° K

Nous avons observé, à 439° K et à 453° K, une décomposition du propionaldéhyde, induite par addition de quelques % de peroxyde de dibutyle tertiaire.

Exemple : T = 439° K

$P_0C_2H_5CHO$ (mm Hg)	p_0 peroxyde (mm Hg)	P final (après pyrolyse) (mm Hg)
144	2.34	162
125	2.03	142
150	3.8	171

Dans les conditions précédentes, chaque molécule de peroxyde provoque la décomposition induite de trois à sept molécules C_2H_5CHO. Dans les mêmes conditions, il y aurait eu quatre à cinq fois plus d'aldéhyde acétique décomposé ([9]).

En raison de la difficulté de mesurer avec précision un effet inducteur aussi faible, il serait vain d'en faire l'étude quantitative.

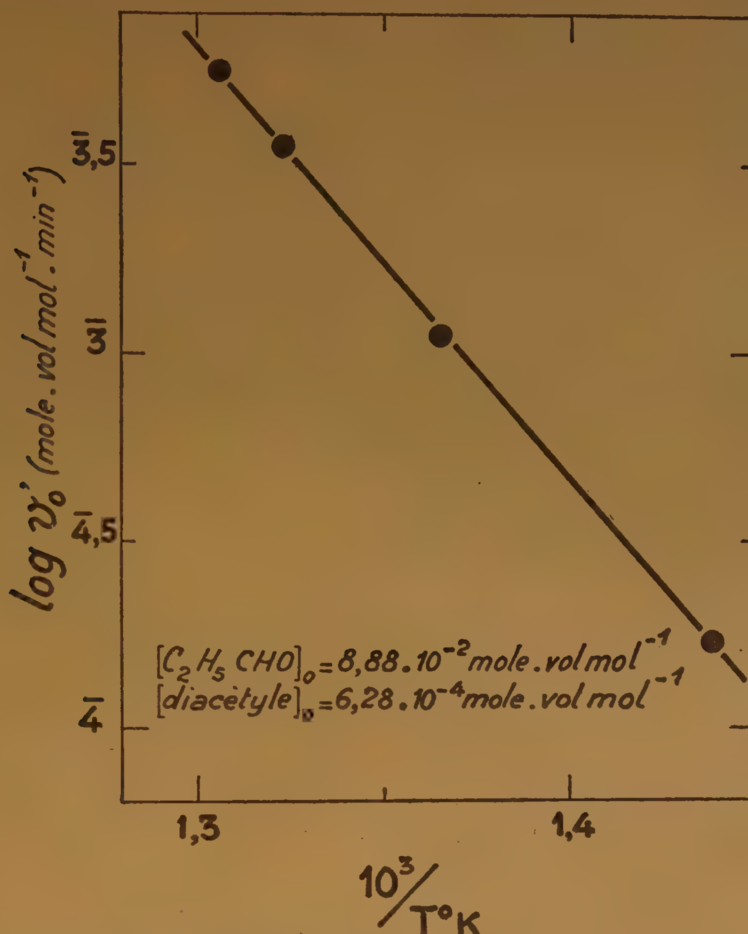


Fig. 5. — Influence de la température sur la vitesse initiale v'_o.

CONCLUSION

A des températures suffisamment basses (inférieures à 770° K environ), la pyrolyse du propionaldéhyde répond essentiellement à l'équation stoechiométrique :



$$C_2H_5CHO = C_2H_6 + CO$$

analogue à celle de l'acétaldéhyde :



$$CH_3CHO = CH_4 + CO$$

La vitesse initiale de pyrolyse du propionaldéhyde pur, entre 690 et 770° K, est donnée par la relation :

$$v_0 = 1,45.10^{13}.\ (C_2H_5CHO)_0^{3/2}.\ e^{-\frac{50.300}{1,98T}} \qquad (1)$$

qui représente très bien également les deux séries d'expériences effectuées par WINKLER, FLETCHER et HINSHELWOOD ([2]) aux deux plus basses températures (772 et 782° K) du domaine exploré par eux (cf. [13]).

Quant à la vitesse initiale v''_o de pyrolyse du propionaldéhyde en présence de petites quantités de diacétyle, entre 690 et 770° K, elle est donnée par la relation :

$$v''_0 = \sqrt{v_0^2 + v'^2_0} \qquad (2)$$

avec :

$$v'_0 = 1,8.10^{15}.\ (\text{diacétyle})_0^{1/3}.\ (C_2H_5CHO)_0^{1}.\ e^{-\frac{52.000}{1,98T}} \qquad (3)$$

les concentrations étant exprimées en mole.volume molaire^{-1} et le temps en minute.

On remarque une grande analogie formelle entre les relations (1) et (3) : l'ordre 3/2 de la pyrolyse « pure » est égal à la somme (1/2 + 1) des ordres partiels de la pyrolyse induite ; les énergies d'activation (50.3 ± 2 et 52 ± 2 Kcal) sont égales, aux erreurs d'expérience près (51 Kcal environ). De plus, les ordres de ces deux réactions du propionaldéhyde sont égaux aux ordres des réactions correspondantes de l'acétaldéhyde et les énergies d'activation de ces quatre réactions sont très voisines (50 et 51 Kcal environ).

Ces faits ne nous permettent pas de souscrire à l'interprétation, par un mécanisme moléculaire, de la pyrolyse du propionaldéhyde pur.

Ils conduisent au contraire à interpréter cette réaction par un *mécanisme en chaînes*, dans lequel le radical C_2H_5- serait porteur de chaînes, tout comme le radical CH_3- dans la décomposition thermique de l'acétaldéhyde.

Mais, au-delà de 790° K environ, ce mécanisme serait compliqué, contrairement à celui de l'acétaldéhyde, par l'instabilité thermique du radical C_2H_5-:



$$C_2H_5- \rightarrow C_2H_4 + H- \qquad (s_1)$$

cette décomposition étant suivie de la réaction :



$$H- + C_2H_5CHO \rightarrow H_2 + C_2H_5CO- \qquad (s_2)$$

Les processus (s_1) et (s_2) rendent compte de la présence de quantités appréciables d'éthylène et d'hydrogène parmi les produits de pyrolyse du propionaldéhyde à haute température ; ils interprètent en outre le fait qu'au-delà de 790° K, les caractéristiques cinétiques de la réaction varient avec la température, comme le montre l'examen des résultats expérimentaux de Winkler, Fletcher et Hinshelwood (2).

Après la parution de notre note préliminaire (11), nous avons eu connaissance du récent travail de Sworski et Burton (14), qui ont étudié, par la technique des miroirs de mercure, les radicaux libres produits dans la pyrolyse du propionaldéhyde ; en accord avec notre propre conclusion, ces auteurs interprètent leurs résultats en attribuant à C_2H_5- le rôle de porteur de chaînes et en invoquant l'instabilité thermique de ce radical à haute température.

Dans une publication ultérieure (13), l'un de nous comparera et discutera en détail les réactions de décomposition (thermique ou photochimique) des aldéhydes acétique et propionique ; on cherchera, d'une façon plus générale, à préciser le mécanisme de décomposition des substances organiques et à relier leur mécanisme d'oxydation à celui de pyrolyse induite souvent concommittante.

Nous adressons nos très sincères remerciements à M. le Professeur M. Letort, qui, au cours de multiples discussions, nous a fait profiter de sa longue expérience en cinétique chimique.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude au C.N.R.S. pour l'aide matérielle qu'il nous a accordée, en particulier pour l'attribution à l'un de nous (A. B.) d'une bourse de recherche.

Faculté des Sciences de Nancy,
Ecole Nationale Supérieure
des Industries Chimiques.

RÉFÉRENCES

(1) Hinshelwood C. N. et Thompson H. W. — *Proc. Roy. Soc.* (London), **A 113,** 221 (1926).
(2) Winkler C. A., Fletcher C. J. M. et Hinshelwood C. N. — *Proc. Roy. Soc.* (London), **A 146,** 345 (1934).
(3) Patat F. et Sachsse H. — *Naturwiss.*, **23,** 247 (1935).
(4) Bairstow S. et Hinshelwood C. N. — *Proc. Roy. Soc.* (London), **A 142,** 77 (1933).
Rollefson G. K. et Faull R. L. — *J. Am. Chem. Soc.*, **59,** 625 (1937).
(5) Mitchell J. W. et Hinshelwood C. N. — *Proc. Roy. Soc.* (London), **A 159,** 32 (1937).
(6) Staveley L. A. K. et Hinshelwood C. N. — *J. Chem. Soc.*, **1936,** 812.
(7) Smith J. R. E. et Hinshelwood C. N. — *Proc. Roy. Soc.* (London), **A 180,** 237 (1942).
(8) Letort M. — *J. de Chimie phys.*, **34,** 206, 265, 355 (1937).
(9) Boyer A., Niclause M. et Letort M. — *J. de Chimie phys.* **49,** 337 (1952).
(10) Boyer A., Niclause M. et Letort M. — *J. de Chimie phys.*, **49,** 345 (1952).
(11) Boyer A. et Niclause M. — *C. R.*, Paris, **233,** 687 (1951).
(12) Niclause M., Goldfinger G. et Letort M. — *C. R.*, Paris, **229,** 437 (1949).
(13) Niclause M. — *Thèse* (à paraître prochainement).
(14) Sworski T. F. et Burton M. — *J. Am. Chem. Soc.*, **73,** 3194 (1951).

DÉPOTS CATHODIQUES EN COUCHES MONOATOMIQUES DE BISMUTH SUR LE PLATINE ET L'OR

par A. COCHE, J. DANON et M. El. GUÉBÉLY

Manuscrit reçu le 25-3-52

SOMMAIRE

La répartition de Bi en ultra-micro-quantités entre les solutions de ses ions et une cathode d'or suit deux isothermes de FREUNDLICH avec les exposants 0,80 et 1,3.

Le potentiel critique du dépôt de Bi sur Pt varie avec la concentration suivant l'équation électrochimique de NERNST, au moins jusqu'à 10^{-12}N en ions Bi^{+++}. L'équation de HERZFELD n'est vérifiée que qualitativement. La répartition de Bi entre la solution et l'électrode suit ici une seule isotherme de FREUNDLICH avec un exposant égal à 0,95.

L'étude des dépôts électrolytiques de Bi dans le domaine de concentration entre 10^{-12} N et 8.10^{-7}N sur une cathode d'Ag [1], et entre 10^{-12} N et 3.10^{-7}N sur Au [2] a conduit aux résultats suivants :

a) Le potentiel critique obtenu à partir des courbes représentant la quantité déposée à l'équilibre en fonction du potentiel appliqué à la cathode varie avec la concentration suivant l'équation de NERNST :

$$E = E_0 + \frac{RT}{vF} \ln C$$

b) L'équation de HERZFELD, proposée pour les dépôts inférieurs à une couche monoatomique et écrite sous la forme :

$$E = \frac{RT}{vF} \ln \frac{a_d}{a_s}$$

où a_d est la quantité déposée à l'équilibre, a_s la quantité restant en solution et v la valence, n'est pas valable quantitativement ; la pente des droites obtenues en traçant $\log \frac{a_d}{a_s}$ en fonction de E donne pour v des valeurs très inférieures à 3, valence de Bi.

c) En faisant varier la concentration de Bi^{+++} entre 10^{-12} N et 8.10^{-7}N, la répartition à l'équilibre entre la solution et l'électrode d'Ag a des potentiels équidistants du potentiel critique pour chaque concentration (*) correspond à deux isothermes de FREUNDLICH ($a_d = k a_s^{1/n}$) : l'exposant de la première isotherme (valable aux faibles concentrations) est égal à 0,84 et celui de la deuxième (concentration plus élevée) est 1,7.

La vérification qualitative de la loi de HERZFELD avait été attribuée par M. HAÏSSINSKY [3] à la distribution exponentielle des énergies d'adsorption sur la surface du support, considérée comme ayant une structure énergétiquement hétérogène. Les isothermes de répartition ont confirmé cette hypothèse. En effet, les théories statistiques de l'adsorption montrent (*) qu'à une distribution exponentielle des énergies d'adsorption correspond une isotherme de FREUNDLICH avec un exposant inférieur à l'unité. La même isotherme peut cependant résulter d'une intervention des forces répulsives entre les particules déposées sur une surface homogène. Au contraire, si les forces sont attractives on a encore une isotherme de FREUNDLICH, mais avec un exposant supérieur à l'unité. Il faut s'attendre à ce que pour les dépôts métalliques ces forces soient attractives, puisque les interactions entre les atomes de l'élément déposé tendent à constituer un réseau métallique.

Le but de ce travail a été de :

1) Connaître l'isotherme de répartition pour le dépôt de Bi sur Au en complétant les résultats partiels déjà obtenus par l'un de nous.

2) Obtenir les courbes de répartition de Bi déposé sur Pt en fonction du potentiel, pour plusieurs concentrations comprises entre 10^{-12} N et 10^{-6} N, afin de vérifier si le potentiel critique varie avec la concentration suivant l'équation de NERNST.

3) Etablir l'isotherme de répartition de Bi entre la cathode de Pt et la solution, dans le domaine de concentration étudié.

(*) La justification thermodynamique de cette façon d'opérer a été donnée précédemment [1].

(*) Pour la bibliographie déjà très étendue, voir [3].

La technique et les conditions expérimentales employées ont été identiques à celles déjà décrites précédemment (2) : Bi^{+++} en solution HNO_3 N, RaE comme indicateur radioactif, surface des cathodes polies mécaniquement, fil ou lame de Pt comme anode.

Isothermes de répartition sur or.

Il a déjà été montré que le potentiel critique du dépôt cathodique de Bi sur Au varie selon l'équation de NERNST, au moins jusqu'à la concentration 10^{-12} N (2).

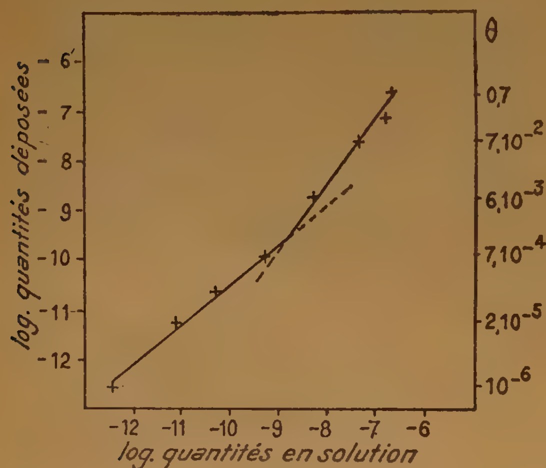


Fig. 1.

La figure 1 reproduit les isothermes construites à partir des courbes du dépôt en fonction du potentiel, obtenues antérieurement et complétées par des mesures de répartition pour plusieurs autres concentrations initiales, de sorte que le domaine exploré s'étend de 10^{-12} N à 6.10^{-7} N en ions Bi^{+++}. Les ordonnées de la figure représentent les log des quantités, en grammes, de Bi déposées à l'équilibre à -0,05 volts du potentiel critique, les abscisses les log des quantités restées en solution. On a donné à droite de la figure les recouvrements de la surface, exprimés en fractions d'une couche monoatomique, calculée par un dépôt uniforme.

Comme pour le dépôt sur Ag, on voit que la courbe peut être décomposée en deux parties rectilignes de pentes différentes, c'est-à-dire qu'on a deux isothermes de FREUNDLICH ($a_d = ka_s^{1/n}$), l'une correspondant aux faibles concentrations et les recouvrements inférieurs à 15/1.000 de couche avec l'exposant 1/n = 0,80, l'autre allant jusqu'à 0,7 couche avec 1/n égal à 1,3.

Dépôt sur platine.

Les expériences sur Pt donnent des résultats bien moins reproductibles que ceux obtenus avec Ag et Au. On a constaté par exemple que la pureté de la solution de l'indicateur radioactif ainsi que le traitement préalable de l'électrode peuvent modifier notablement les quantités déposées à un potentiel donné (*). En particulier, la présence de dithizone dans la solution [réactif utilisé dans l'extraction de RaE (4)] est très nuisible, fait déjà signalé par ROGERS (5).

Pour éliminer les traces de la dithizone, nous avons été amenés à purifier les solutions par électrolyse de RaE. D'autre part, la pureté de l'eau employée pour la préparation des solutions a été contrôlée par des mesures de conductibilité.

Malgré ces précautions et d'autres, on voit sur la figure 2 que les courbes représentant le dépôt en

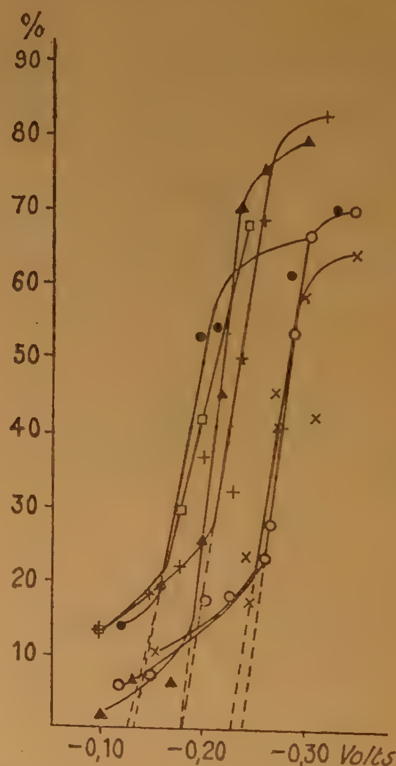


Fig. 2.

(*) L'irréproductibilité s'explique sans doute par l'empoisonnement facile et bien connu de la surface de ce métal.

fonction du potentiel contiennent des nombreux points plus ou moins aberrants, bien plus fréquents que dans le cas des dépôts sur Ag ou Au. De nombreuses irrégularités ont été notamment observées avec les solutions de RaE 10^{-9} N sans que nous puissions en déterminer exactement les causes. Ce n'est qu'après avoir pris des précautions strictes indiquées plus haut que nous avons réussi à obtenir la courbe donnée dans la figure 2.

Nos résultats montrent néanmoins que dans la limite des erreurs expérimentales, le potentiel critique du dépôt varie selon l'équation de Nernst. Cette conclusion est exprimée dans le tableau où les potentiels critiques sont comparés avec les valeurs calculées à l'aide de cette équation et en admettant que le potentiel normal de l'électrode Bi/Bi^{+++} $E^{\circ}_{h} = + 0.226$ v.

Tableau I

C	π calculé (volts)	π mesuré (volts)
10^{-6}N	— 0.136	— 0.13
6.10^{-7}N	— 0.14	— 0.13
10^{-8}N	— 0.175	— 0.18
10^{-9}N	— 0.195	— 0.18
10^{-11}N	— 0.23	— 0.24
10^{-12}N	— 0.25	— 0.23

Notons que les vitesses de dépôt sur Pt sont, d'après les courbes cinétiques obtenues pour chaque potentiel et que nous ne reproduisons pas, plus grandes que celles du dépôt sur Ag et sur Au. Elles obéissent ici aussi à des équations de réaction du premier ordre [6].

Dans ce cas aussi, l'équation de Herzfeld n'est vérifiée que qualitativement. En effet, les droites obtenues pour chaque concentration initiale en portant $\log \frac{a_d}{a_s}$ en fonction du potentiel donnent pour v, valence de Bi, les valeurs 0.32, 0.33, 0.38, 0.43, 0.58, 0.72.

La figure 3 reproduit l'isotherme obtenue à — 0,05 volt du potentiel critique pour les concentrations d'ions Bi^{+++} entre 10^{-12} N et 10^{-6} N. On voit que la répartition est représentée par une seule isotherme de Freundlich dans tout le domaine de concentration étudié. La pente de cette droite correspond à 0,95. Nous nous sommes assurés que cette pente n'est pas égale à l'unité ; s'il en était ainsi, les pourcentages déposés à chaque concentration auraient tous approximativement la même valeur, tandis qu'en réalité ils diminuent systématiquement avec l'augmentation de la concentration.

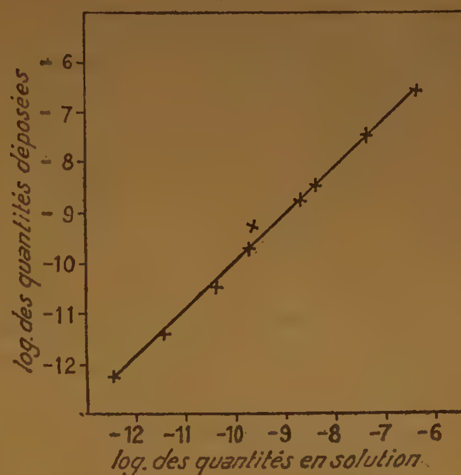


Fig. 3.

Discussion des résultats.

Contrairement à ce qu'on a vu pour les deux autres supports étudiés (Au et Ag), la répartition sur Pt ne s'exprime donc pas, dans le domaine de concentration relativement étendu, par une deuxième isotherme avec un exposant supérieur à l'unité.

L'isotherme avec $1/n = 0{,}95$ montre que l'hétérogénéité de la surface est le facteur qui détermine la répartition. On remarque cependant que cette isotherme diffère de très peu de la loi de Henri ($1/n = 1$), généralement valable pour les faibles recouvrements sur une surface homogène. Ceci indiquerait que l'hétérogénéité de la surface de Pt est moins prononcée que celle de l'or et de l'argent dans le sens que la variation des énergies de fixation sur les divers points de la surface est dans ce cas plus faible. Elle semble cependant masquer l'effet des forces d'interaction entre les atomes déposés.

Pour comprendre cette influence de la nature de l'électrode, nous admettrons avec Volkenstein [7] que l'énergie de fixation sur une surface métallique résulte de la contribution de deux facteurs : interactions entre les atomes déposés et ceux du support et interactions entre les atomes déposés.

Le premier de ces facteurs dépend de la nature du support. Il faut s'attendre à ce que l'énergie de fixation d'atomes métalliques sur un support sera d'autant plus grande que les forces intermétalliques de celui-ci, non saturées sur la surface, seront plus élevées. Ceci est sans doute applicable au cas de Pt,

métal de transition, de faibles distances interatomiques et donc d'énergie de cohésion élevée (voir tableau II). C'est ainsi que l'expérience montre que la volatilisation de Ra E déposé sur Pt se produit à des températures plus élevées que sur Ag et Au ([8]). L'énergie nécessaire pour arracher une fraction donnée de Bi déposé sur Pt serait donc plus élevée que pour le dépôt sur Au ou Ag. L'énergie d'interaction Bi-Pt étant supérieure à l'énergie Bi-Au ou Bi-Ag (*), les atomes de Bi déposés sur le premier support seront plus saturés et exerceront des actions attractives moins prononcées vis-à-vis de nouveaux atomes de Bi. En d'autres termes, les atomes de Bi déposés sur le Pt ne constituent plus, ou constituent à un degré bien moindre, des nouveaux « centres actifs » pour la continuation du dépôt, comme ceci a probablement lieu sur les supports d'Ag et d'Au. De toute façon, l'effet de ces nouveaux centres sera réduit par rapport aux effets des atomes de Pt non encore couverts ; le dépôt sera donc essentiellement déterminé par la nature et la structure de la surface primitive, et la répartition sera régie jusqu'au recouvrement pratiquement total par la même isotherme.

On notera enfin, que la pente de la deuxième isotherme est plus petite pour le dépôt sur Au que pour celui sur Ag, ce qui semblerait dire que les interactions Bi-Bi sur Au sont plus faibles que sur Ag. Ceci est en accord avec l'interprétation qui vient d'être donnée puisque l'or par ses propriétés structurales est plus proche de Pt que l'argent (tableau II).

(*) Il s'agit évidemment de valeurs moyennes des énergies de liaison puisque celles-ci varient d'une région à l'autre de la surface, comme conséquence de la structure hétérogène.

TABLEAU II

Métal	Distance ([9]) interatomique A°	Energie de ([9]) cohésion (Kcal M)	Pente de la deuxième isotherme
Ag	2.88	68	1.7
Au.........	2.87	92	1.3
Pt	2.71	127	

Nous remercions M. HAÏSSINSKY qui nous a proposé ce travail et qui nous a aidé de ses conseils bienveillants.

Institut du Radium
Paris, mars 1952

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. DANON et M. HAISSINSKY. — *J. Chim. Phys.*, **49** (1952), C 122.
(2) A. COCHE. — *Idem.*, **48** (1951), 135, **49** (1952), C 110.
(3) M. HAISSINSKY. — *Colloque sur l'Adsorption et Catalyse hétérogène, ib.*, **47** (1950), 79.
M. HAISSINSKY. — *Experientia* **8** (1952) 125.
(4) G. BOUISSIÈRES et C. FERRADINI. — *Anal. Chim. Acta*, **4** (1950), 610.
(5) ROGERS. — *Anal. Chem.*, **22**, (1950), 1386.
(6) F. JOLIOT. — *J. Chim. Phys.*, **27** (1930), 119.
(7) VOLKENSTEIN. — *Zh. Fiz. Khim.*, **23**, 9 (1949), 917.
(8) D'après WAHL et BONNER. — *Radioactivity Applied to chemistry* (Wiley, 1951).
S. LORIA. — *Wien. Ber.*, II a, **124**, **7** (1915) et **124**, 10 (1915).
(9) F. SEITZ. — *Modern Theory of Solids* (Mac Graw Hill, 1941).

RECHERCHES THÉORIQUES SUR LES CONSTANTES DE FORCE ET LES FRÉQUENCES DE VIBRATION DU GROUPEMENT CARBONYLE DANS LES MOLÉCULES ORGANIQUES CONJUGUÉES

par Gaston BERTHIER, Bernard PULLMAN et Mlle Jeanne PONTIS
(Institut du Radium, 11, rue Pierre-Curie, Paris Ve)

Manuscrit reçu le 27-3-52

SOMMAIRE

Les auteurs calculent par la méthode des orbitales moléculaires les constantes de force et les fréquences de vibration théoriques du groupement C = O dans différents types de molécules conjuguées et les comparent avec les données expérimentales disponibles. Bien qu'il se produise toujours un abaissement de la fréquence sous l'effet de la conjugaison, l'évolution de celui-ci dans une série de molécules apparentées peut prendre des formes très différentes. Ainsi, l'agrandissement des dimensions du système résonnant produit un abaissement progressif de la fréquence dans les cétones benzéniques et fulvéniques, une augmentation progressive de la fréquence dans la série des tropones, une augmentation initiale suivie d'un abaissement dans la série des paraquinones, etc... La fréquence très élevée des cétones fulvéniques et la fréquence très basse de la tropone trouvent une explication quantitative. Dans le cas de la dibenzotropone, la valeur relativement élevée de la fréquence carbonyle est une conséquence naturelle de l'adjonction de noyaux benzéniques au cycle heptagonal et ne doit pas être interprétée comme indiquant un manque de planéité dans ce composé.

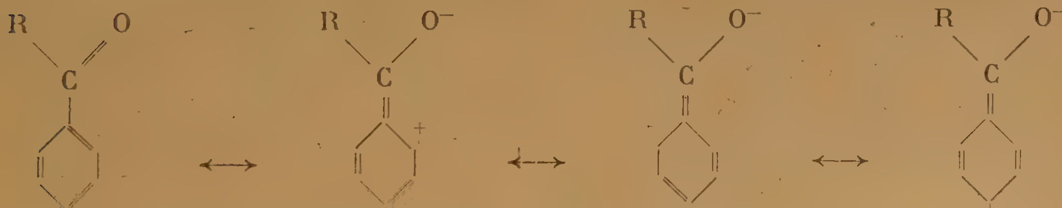
Bien qu'en toute rigueur, les constantes de force théoriques des liaisons C = O dépendent à la fois de leur indice et de leur autopolarisabilité, on montre que la contribution de ce dernier facteur est faible, si bien qu'il existe pratiquement une relation directe entre la fréquence de vibration et l'indice de la liaison C = O. Incidemment, on indique l'importance du facteur d'autopolarisabilité dans le cas de la constante de force de la liaison centrale du diacétylène.

Les spectres infrarouges et Raman des hydrocarbures possédant la liaison C = O contiennent une fréquence caractéristique aux environs de 1.700 cm^{-1}, qui est considérée comme la fréquence de vibration propre de la liaison C = O. En première approximation on peut donc admettre qu'elle représente la vibration de deux masses m_1 et m_2 sous l'influence d'une force de rappel proportionnelle à la constante de force k de cette liaison :

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{M}} \qquad (1)$$

où M est la masse réduite du système $\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}$.

L'étude expérimentale des composés saturés du genre X-CO-Y montre que pour un type de liaison C = O donné — aldéhydes et cétones, acides, esters — cette fréquence ne dépend pratiquement pas des masses des substituants attachés à l'atome C. Dans ces conditions les variations de la fréquence carbonyle qu'on observe dans de nombreuses séries de composés organiques, en particulier dans les composés contenant des liaisons multiples en conjugaison avec la liaison C = O, doivent être attribuées aux variations que subit la constante de force k de la liaison C = O sous l'influence du reste de la molécule. Ces variations qui consistent toujours en un abaissement, sont expliquées communément dans le langage de la résonance par la contribution à l'état réel des molécules de formules mésomères mettant en jeu la conjugaison des électrons π de la liaison C = O avec les électrons π des liaisons C = C (1).



L'abaissement de la fréquence carbonyle est ainsi attribué qualitativement à la diminution du caractère de double liaison et à l'augmentation de polarité de la liaison C = O qui en résultent.

L'équation 1 permet d'écrire :

$$\nu = \nu_0 \sqrt{\frac{k}{k_0}} \qquad (2)$$

où k et k_0 sont les constantes de force théoriques du composé étudié et d'un composé de référence, et ν et ν_0 les fréquences correspondantes. L'étude théorique des fréquences de vibration carbonyles revient donc à celles des constantes de force.

Récemment, Bonino et Scrocco [2] utilisant la méthode des orbitales moléculaires dans l'approximation de Lennard-Jones [3], ont montré qu'on peut effectivement étudier quantitativement les variations de la fréquence carbonyle dans les aldéhydes et les cétones non saturés en calculant par cette méthode les constantes de force des laisons C = O considérées. Deux raisons principales nous ont amenés à reprendre et à étendre le travail de Bonino et Scrocco. Tout d'abord ces auteurs se sont limités au cas des molécules les plus simples, comme l'acroléine, l'aldéhyde benzoïque et la benzophénone, de telle sorte que leur étude montre seulement que la théorie peut effectivement rendre compte de l'abaissement de la fréquence carbonyle dans ce type de composés. Mais l'examen des particularités de cet abaissement dans les différentes séries d'hydrocarbures conduit à élargir considérablement le problème. Ainsi (*), les cétones fulvéniques : cyclopentadiénone, indone, fluorénone, ne manifestent qu'un abaissement minime de la fréquence carbonyle par rapport aux composés saturés, alors que la tropone montre, pour des dimensions moléculaires plutôt faibles, un abaissement extrêmement prononcé. Il convenait donc d'envisager aussi l'étude des composés de ce type pour essayer d'en expliquer le comportement ou tout au moins délimiter les possibilités d'application de la théorie. De même les aspects très variés que présentent les variations de la fréquence carbonyle dans les différentes séries d'hydrocarbures conjugués justifiaient en eux-mêmes une extension de la théorie ; il était en effet important de pouvoir rendre compte d'un abaissement progressif de la fréquence carbonyle avec l'agrandissement des dimensions du système conjugué dans les cétones fulvéniques et benzéniques, de l'augmentation de celle-ci dans la série des tropones, d'une augmentation initiale suivie d'une diminution dans les paraquinones, etc...

En second lieu, Bonino et Scrocco ont supposé que l'indice de liaison est le seul facteur qui détermine les variations de la constante de force de la liaison C = O, et ont été conduits de la sorte à une correspondance complète entre l'indice et la fréquence. Or, l'analyse théorique du problème, que nous rappelons dans le paragraphe suivant, montre que les constantes de force des différentes liaisons d'une molécule conjuguée dépendent en principe non seulement de l'indice de la liaison considérée, mais encore de l'autopolarisabilité que la méthode des orbitales moléculaires lui attribue. Aussi avons-nous repris dans son ensemble l'étude des variations, de la fréquence carbonyle en tenant compte du facteur d'autopolarisabilité.

Détermination théorique des constantes de force.

Comme l'ont montré Coulson et Longuet-Higgins [4] par la méthode des orbitales moléculaires dans l'approximation de Lennard-Jones, les constantes de force des différentes liaisons d'un hydrocarbure non saturé sont des fonctions simples des grandeurs structurales usuelles qu'on peut attacher à ces liaisons. On suppose dans cette approximation (3) que l'énergie potentielle de vibration $\mathcal{V}$ de la molécule dépend seulement de la configuration géométrique formée par les noyaux et que les variations de cette énergie $\delta\mathcal{V}$ résultant d'un changement de configuration sont de la forme :

$$\delta\mathcal{V} = \delta\mathcal{F} + \delta W \qquad (3)$$

Dans cette équation $\mathcal{F}$ est l'énergie des liaisons σ et s'exprime en fonction des longueurs des différentes liaisons x_{rs} par la relation :

$$\mathcal{F} = \sum_{r,s} \frac{1}{2}\sigma (x_{rs} - s)^2 \qquad (4)$$

où σ et s sont la constante de force et la longueur de la liaison purement simple; W est l'énergie totale des électrons π de la molécule et dépend de la longueur des liaisons par l'intermédiaire des intégrales d'échange β_{rs} attribuées à chacune d'elles :

$$2\beta_{rs} = \tfrac{1}{2}\xi (x_{rs} - d)^2 - \tfrac{1}{2}\sigma (x_{rs} - s)^2 + C^{te} \qquad (5)$$

où ξ et d sont la constante de force et la longueur de la liaison purement double.

A l'équilibre, les longueurs des différentes liaisons $\bar{x}_{rs}$ vérifient la condition

$$\frac{\partial\mathcal{V}}{\partial x_{rs}} = \frac{\partial\mathcal{F}}{\partial x_{rs}} + \frac{d\beta_{rs}}{dx_{rs}}\,\frac{\partial W}{\partial\beta_{rs}} = 0 \qquad (6)$$

avec (5) : $\dfrac{\partial W}{\partial \beta_{rs}} = 2\,p_{rs}$

où p_{rs} est l'indice de la liaison r-s. On en déduit à l'aide des relations 4 et 5 :

$$x_{rs} = \frac{d\,\xi\,p_{rs} + s\,\sigma\,(1 - p_{rs})}{\xi\,p_{rs} + \sigma\,(1 - p_{rs})} \qquad (7)$$

(*) Les détails numériques relatifs aux exemples cités ainsi que les références correspondantes seront donnés plus loin dans cet article.

De même la constante de force k_{rs} a pour valeur :

$$k_{rs} = \frac{\partial^2 \mathcal{V}}{\partial \bar{x}_{rs}^2} = \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \bar{x}_{rs}^2} + \frac{\partial^2 W}{\partial \bar{x}_{rs}^2}$$

$$= \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \bar{x}_{rs}^2} + \frac{d^2 \beta_{rs}}{d\bar{x}_{rs}^2}\frac{\partial W}{\partial \beta_{rs}^2} + \left(\frac{d\beta_{rs}}{d\bar{x}_{rs}}\right)^2 \frac{\partial^2 W}{\partial \beta_{rs}^2} \quad (8)$$

avec :

$$\frac{\partial^2 W}{\partial \beta_{rs}^2} = 2\pi_{rs,rs}$$

où $\pi_{rs,rs}$ est l'autopolarisabilité de la liaison r-s. En remplaçant $\bar{x}_{rs}$ par sa valeur 7 on trouve :

$$k_{rs} = \left\{\sigma(1 - p_{rs}) + \xi p_{rs}\right\} + \left\{\frac{\xi\sigma(s - d)}{\sigma(1 - p_{rs}) + \xi p_{rs}}\right\}^2 \frac{\pi_{rs,rs}}{2} \quad (9)$$

Ainsi, la constante de force k_{rs} est la somme de deux termes : le premier $\sigma(1 - p_{rs}) + \xi p_{rs}$ est une fonction linéaire de l'indice de liaison p_{rs} ; le second, proportionnel à l'autopolarisabilité, vient en déduction du premier, puisque $\pi_{rs,rs}$ est toujours négatif.

On peut préciser davantage le rôle du second terme, dont l'existence semble compliquer notablement l'interprétation des résultats expérimentaux, en remarquant que l'autopolarisabilité $\pi_{rs,rs}$ représente dans bien des cas une fonction très sensiblement monotone de l'indice de liaison. Pour les liaisons C-C des hydrocarbures aromatiques par exemple, l'autopolarisabilité est une fonction à peu près linéaire de l'indice de liaison (6) :

$$\pi_{rs,rs} \simeq 3(1 - p_{rs}) / 4\beta_{cc}. \quad (10)$$

$\pi_{rs,rs}$ est donc négligeable dans le cas de liaisons fortement localisées (p_{rs} voisin de 1), dont la constante de force reflète alors entièrement l'état. Au contraire $\pi_{rs,rs}$ est grand quand l'indice de liaison est faible ; le second terme de 9 devient très important et la constante de force k_{rs} est beaucoup plus petite qu'on ne s'y attendrait par la seule considération des indices de liaison.

Un tel phénomène devrait se rencontrer en particulier dans les molécules formées de deux groupements aromatiques linéairement conjugués : dans les composés de ce type, bien que l'existence d'une conjugaison importante entre les deux groupements confère à la liaison intermédiaire un caractère de double ou triple liaison souvent décelable par des mesures de distances interatomiques, il ne devrait pas y avoir d'augmentation importante de la constante de force correspondante, en raison de la présence du facteur $\pi_{rs,rs}$ dans l'équation (9). C'est à un effet de cette sorte que doit être attribué la valeur anormalement basse de la constante de force de la liaison centrale dans le diacétylène $CH \equiv C - C \equiv CH$ [7]. Suivant d'anciennes détermination Raman [8], il avait même été attribué à cette liaison une constante de force inférieure à celle de la liaison purement simple de l'éthane, en « opposition » remarquable avec un racourcissement interatomique particulièrement grand. Ce résultat, fondé sur l'identification des bandes observées dans le spectre du diacétylène aux différents modes de vibration de la molécule, vient d'être infirmé par la découverte d'une nouvelle bande Raman à 874 cm^{-1} qui représente la véritable vibration de valence C — C du diacétylène et correspond à une constante de force égale à 6,63 10^5 dyne-cm^{-1} [9].

Du point de vue théorique, la méthode exposée plus haut doit être modifiée légèrement pour permettre l'étude du diacétylène. Un atome de carbone acétylénique possède en effet deux directions perpendiculaires de localisation d'électrons mobiles ; la relation 5 doit donc être remplacée par la relation 5' :

$$4\beta_{rs} = \tfrac{1}{2}\theta(x_{rs} - t)^2 - \tfrac{1}{2}\sigma(x_{rs} - s)^2 + C^{te} \quad (5')$$

où θ et t sont la constante de force et la longueur de la liaison purement triple. On en déduit :

$$\bar{x}_{rs} = \frac{t\theta p_{rs} + s\sigma(2 - p_{rs})}{\theta p_{rs} + \sigma(2 - p_{rs})} \quad (7')$$

$$\text{et } k_{rs} = \tfrac{1}{2}\left\{\sigma(2 - p_{rs}) + \theta p_{rs}\right\} + \left\{\frac{\theta\sigma(s - t)}{\sigma(2 - p_{rs}) + \theta p_{rs}}\right\}^2 \frac{\pi_{rs,rs}}{4} \quad (9')$$

où p_{rs} et $\pi_{rs,rs}$ représentent l'indice de liaison mobile et l'autopolarisabilité totaux de la liaison r — s. Dans le cas présent, on a en première approximation :

$$p_{c-c} = (0{,}447 \times 2)$$
$$\pi_{c-c} = (0{,}358 \times 2) / \beta_{cc}$$

(0,447 et 0,358 / β_{cc} sont l'indice de liaison et l'autopolarisabilité correspondant à chaque direction d'électrons mobiles que l'on prend identiques, en première approximation, aux valeurs trouvées pour le système $CH_2 = CH - CH = CH_2$) et :

$t_{C\equiv C} = 1{,}20$ Å $\quad \theta_{C\equiv C} = 15.10^5$ dyne-cm^{-1}

$s_{C-C} = 1{,}54$ Å $\quad \sigma_{C-C} = 5.10^5$ dyne-cm^{-1}

Les résultats numériques qu'on peut obtenir dépendent de la grandeur de l'intégrale d'échange β_{cc} et vu les approximations adoptées, il ne convient pas d'attacher dans ce cas une grande importance aux valeurs absolues de ceux-ci obtenues avec une valeur particulière de ce paramètre. Toutefois, le tableau I

Tableau I

β_{cc}	k_{c-c}
1,39 10^{-12} erg	0,2 10^5 dyne-cm^{-1}
2,78	4,8
4,07	6,3
5,56	8,1
$\pi_{rs,rs} = 0$	9,5

montre bien l'influence du facteur d'autopolarisabilité. En effet, si ce facteur n'intervenait pas, la constante de force de la liaison centrale du diacétylène serait bien plus élevée qu'elle n'est en réalité. D'autre part, plus l'importance de ce facteur est grande, plus la valeur de la constante s'abaisse.

Paramètres caractéristiques de la liaison C = O.

L'étude des liaisons carbonyles par la méthode des orbitales moléculaires exige la détermination préa-

lable des paramètres qui doivent en fixer les caractéristiques par rapport aux autres liaisons de la molécule. Pour cela il faut attribuer essentiellement des valeurs numériques particulières à l'intégrale d'échange β_{co} de la liaison carbonyle et à l'intégrale coulombienne α_o de l'atome d'oxygène. COULSON a déjà envisagé le problème dans le cas des quinones (10) et utilisé les paramètres suivants :

$$\begin{cases} \beta_{co} = \eta\ \beta_{cc} = 2\ \beta_{cc} \\ \alpha_o = \alpha_c + \delta\ \beta_{cc} = \alpha_c + 2\ \beta_{cc} \end{cases}$$

L'intégrale d'échange $\beta_{c=o}$ se déduit des énergies de liaison attribuées aux liaisons simples et doubles carbone-oxygène et carbone-carbone, par la formule de LENNARD-JONES (5) :

$$\frac{\beta_{co}}{\beta_{cc}} = \frac{E_{c=o} - E_{c-o}}{E_{c=c} - E_{c-c}} \qquad (11)$$

qui découle immédiatement de la relation 5. Plusieurs auteurs ont indiqué ultérieurement (11) qu'une estimation plus précise des énergies de liaison CO et CC conduit à diminuer notablement le paramètre η qui reste cependant toujours supérieur à 1. On peut remarquer incidemment que cette dernière conclusion est en contradiction avec la règle selon laquelle les intégrales d'échange sont pratiquement proportionnelles aux intégrales de recouvrement exprimant le défaut d'orthogonalité des orbitales atomiques correspondantes (12), car l'intégrale de recouvrement des électrons de la liaison C = O est inférieure à celle des électrons de la liaison C = C (13). Bien qu'un tel état de choses puisse s'expliquer par la nature « expérimentale » des intégrales d'échange calculées par la formule de LENNARD-JONES, par opposition au caractère purement théorique des intégrales de recouvrement (*), il en résulte qu'il semble difficile d'introduire la correction habituelle de non-orthogonalité dans les calculs relatifs aux composés carbonylés.

L'intégrale coulombienne α_o qui exprime en principe la différence d'électronégativité entre l'oxygène et le carbone, est également difficile à évaluer, car elle dépend pratiquement en grande mesure de l'intégrale d'échange β_{co} antérieurement choisie : pour obtenir un transfert de charges déterminé vers l'oxygène, on doit en effet utiliser une intégrale coulombienne α_o d'autant plus grande que l'intégrale d'échange est grande. En outre, l'introduction d'un paramètre d'effet inductif δ conduit à reconsidérer la validité de la relation 5 et des relations 9 et 11 qui en découlent, car l'énergie des électrons π d'une liaison polaire dépend également de la polarité. Mais comme l'aspect semi-empirique de la méthode des orbitales moléculaires utilisée habituellement ne se prête pas à une évaluation explicite de ce facteur, on admet en général que la formule 11 reste valable, et donc aussi les relations 5 et 9. Pour que le procédé puisse constituer une approximation satisfaisante, il est nécessaire cependant que les paramètres utilisés pour caractériser la liaison C = O soient les mêmes dans l'ensemble des composés étudiés.

(*) L'exemple de l'aldéhyde formique étudié par VAN DRANEN (14), auquel correspond une intégrale d'échange β_{co}, inférieure à celle de l'éthylène dans la méthode des orbitales moléculaires antisymétriques, montre que cette contradiction ne se produirait sans doute pas dans une méthode purement théorique.

Les valeurs que nous avons adoptées finalement ici sont celles qui avaient été choisies par BONINO et SCROCCO dans leur travail, sur la fréquence carbonyle des composés apparentés à l'acroléine, l'aldéhyde formique et l'aldéhyde benzoïque (2) :

$$\begin{cases} \beta_{co} = 2\ \beta_{cc} \\ \alpha_o = \alpha_c + 1{,}2\ \beta_{cc} \end{cases}$$

Bien que ces paramètres traduisent une différence peut-être un peu trop grande en valeur absolue entre l'oxygène et le carbone des molécules non saturées, l'emploi de valeurs élevées étaient imposé par le choix de l'aldéhyde formique comme corps de référence dans le calcul de la fréquence carbonyle par la relation 2. L'indice d'une double liaison isolée tend en effet vers 1, quelle que soit l'intégrale d'échange de la liaison, quand δ tend vers zéro, si bien qu'une diminution du paramètre inductif attribué à l'oxygène exagérerait systématiquement l'écart entre la fréquence carbonyle du corps de référence et la fréquence calculée des autres composés.

Les résultats.

Les deux premières colonnes du tableau II contiennent l'indice de liaison $p_{c=o}$ et l'autopolarisabilité $\pi_{c=o}$ de la liaison carbonyle dans les différentes séries d'hydrocarbures. Les deux colonnes suivantes contiennent les constantes de force k_{th} et les fréquences d'oscillations ν_{th} théoriques qu'on peut en déduire à l'aide des relations 9 et 2 en posant pour la liaison C-O simple :

$$s = 1{,}44\ \text{Å} \qquad \sigma = 5.10^5\ \text{dyne-cm}^{-1}$$

et pour la liaison C = O double :

$$d = 1{,}22\ \text{Å} \qquad \xi = 13{,}95.10^5\ \text{dyne-cm}^{-1}.$$

ξ représente ici la constante de force qu'il faudrait attribuer à la liaison C = O dont l'indice serait égal à 1, pour reproduire par le calcul la constante de force et la fréquence carbonyle expérimentales de l'adléhyde formique, en prenant $\beta_{cc} = 3.10^{-12}$ erg. Dans la dernière colonne sont indiquées les fréquences carbonyles ν_{IR} observées expérimentalement, en solution, dans les spectres infrarouges. Il est facile de voir qu'une variation même importante de la

valeur donnée à l'intégrale d'échange β_{cc} ne modifie pas notablement les constantes de force théoriques en raison de la petitesse du terme $\pi_{c=o}$, et encore moins les fréquences calculées qui sont obtenues par comparaison avec un corps de référence.

comme nous l'avons déjà indiqué, cet effet consiste en un abaissement de la fréquence. Le parallélisme entre les valeurs théoriques et expérimentales et même l'accord numérique sont excellents. L'abaissement de la fréquence, relativement faible dans

Tableau II

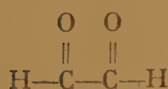
Composés	$P_{c=o}$	$\pi_{c=o}$	k_{th}	ν_{th}	ν_{IR}
Aldéhyde formique	0,958	0,048	13,47	(1744)	1744 a
Glyoxale	0,937	0,044	13,29	1732	1730 b
Aldéhyde benzoïque	0,905	0,076	12,93	1708	1708 c
Acroléine	0,895	0,085	12,81	1700	1700 d
Benzophénone	0,857	0,105	12,41	1674	1664 e
Benzonaphténone	0,820	0,146	11,96	1643	1644 f
Cyclopentadiénone	0,895	0,063	12,86	1703	—
Fluorénone	0,871	0,092	12,57	1684	1718 g
Dibenz-1-2-7-8 fluorénone	0,869	0,097	12,54	1682	1694 h
Tropone	0,779	0,172	11,50	1611	1638 i
Benz-4-5 tropone	0,799	0,157	11,73	1627	1641 j
Dibenz-2-3-6-7 tropone	0,834	0,128	12,14	1655	1660 k
Parabenzoquinone	0,856	0,104	12,40	1673	1667 f
Anthraquinone-9-10	0,860	0,102	12,45	1676	1679 f
Dibenz-1-2-5-6 anthraquin.-9-10	0,858	$\simeq$0,11	12,42	1674	1663 f
Diphénoquinone	0,819	0,159	11,92	1640	1626 l
Pyrènequinone-3-10	0,833	0,137	12,11	1652	1645 f,m
Orthobenzoquinone	0,879	0,090	12,65	1690	—
Phénanthrènequinone-9-10	0,885	0,082	12,73	1694	1683 f
Acénaphtènequinone	0,887	0,081	12,75	1696	1736 f,m

a) Réf. 2.
b) A. G. Gaydon. — *Trans. Far. Soc.*, 1947, **43**, 36.
c) M. Hunsberger. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 5626. L. H. Cross et A. C. Rolfe (*Trans. Far. Soc.*, 1951, **42**, 354) indiquent une valeur plus élevée : 1.715 cm^{-1}.
d) Valeur approchée, estimée d'après le spectre Raman où la fréquence carbonyle se trouve à 1.692 cm^{-1} (réf. 2). La fréquence de l'aldéhyde crotonique est à 1.705 cm^{-1} (Cross et Rolfe, *loc. cit.*).
e) L. H. Cross et A. C. Rolfe. — *Loc. cit.* ; E. D. Bergmann, G. Berthier, B. Ginsburg, Y. Hirshberg, D. Lavie, S. Pinchas, B. Pullman et A. Pullman. — *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **18**, 661, indiquent 1.663 cm^{-1}.
f) M. L. Josien et N. Fuson. — *Bull. Soc. Chim.*, sous presse.
g) Bergmann, Pullman et coll. — *Loc. cit.* ; Josien et Fuson. — *Loc. cit.*, indiquent 1.720 cm^{-1}.
h) E. D. Bergmann et S. Pinchas (en préparation).
i) W. Von Doering et F. L. Detert. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 876.
j) G. P. Scott et N. Sheppard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 240.
k) Bergmann, Pullman et coll., — *Loc. cit.*
l) D. Hadzi et N. Sheppard. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 5460.
m) M. L. Josien et N. Fuson. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 478.

Discussion des résultats.

Examinons en premier lieu les caractéristiques des différents groupes de molécules étudiées :

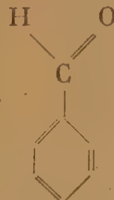
1) *Aldéhydes et cétones éthyléniques et benzéniques.* — Cette série, qui comprend le glyoxale I, l'acroléine II, l'aldéhyde benzoïque III, la benzophénone IV et la benzonaphténone V, groupe des exemples classiques illustrant l'effet fondamental de la conjugaison sur la fréquence de vibration carbonyle : l'aldéhyde benzoïque, est plus important dans l'acroléine en raison de la présence d'une double liaison dont le pouvoir de conjugaison est plus grand que celui d'un noyau aromatique. Il est encore plus prononcé dans la benzophénone (signalons que dans l'acétone $\nu_{c=o}$ est égal à 1.721 cm^{-1} (16)), composé dans lequel le groupement carbonyle est conjugué avec deux noyaux benzéniques (17). On remarquera la valeur particulièrement basse de la fréquence dans la benzonaphténone, phénomène qui, comme nous le



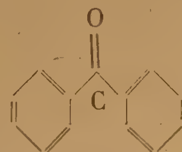
I



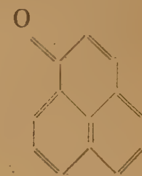
II



III



IV



V

verrons plus loin, caractérise d'une façon générale des assemblages hautement condensés de noyaux benzéniques.

Si on considère maintenant, à l'intérieur même de cette série, des groupes de molécules apparentées, on constate que l'abaissement de la fréquence est d'autant plus prononcé que le pouvoir de conjugaison est plus élevée (19), et pratiquement que les dimensions du système conjugué sont plus grandes. Quelques données expérimentales sont résumées dans le tableau III :

TABLEAU III

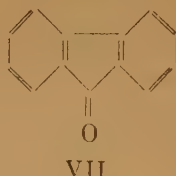
Composés	$\nu_{C=O}$	réf.
Benzophénone	1664	16
Dibenzylidèneacétone	1656	20
Aldéhyde benzoïque	1708	21
β-naphtylaldéhyde	1702	21
α-naphtylaldéhyde	1700	21

Bien que nous n'ayons pas effectué de calculs pour ces composés plus volumineux, il ne fait aucun doute que la théorie puisse rendre compte avec précision de cette évolution de la fréquence.

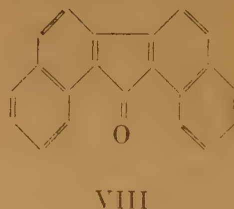
2) *Les cétones fulvéniques.* — Ce groupe de corps, qui comprend la cyclopentadiénone VI, la fluorénone VII et la dibenz-1-2-7-8 fluorénone VIII, introduit des éléments nouveaux importants. Tout



VI



VII



VIII



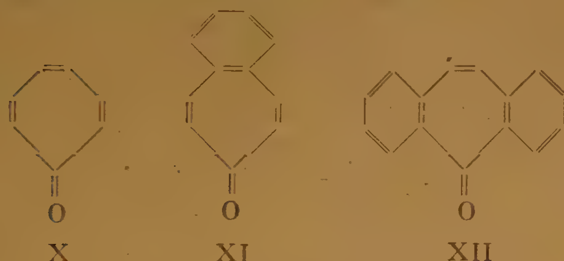
IX

d'abord remarquons la valeur très élevée de la fréquence expérimentale, en particulier dans les premiers termes de la série, la fluorénone par exemple. Apparemment la présence du cycle pentagonal fait disparaître presque entièrement, dans ce composé, l'abaissement habituel (comparer avec la benzophénone où $\nu_{C=O}$ = 1.664 cm^{-1}). La valeur expérimentale manque pour la cyclopentadiènone, mais il est probable que la fréquence y est encore plus élevée, car elle est égale à 1.710 cm^{-1} dans la tétraphénylcyclopentadiénone, où pourtant l'influence de quatre groupements phényles doit faire baisser sensiblement la fréquence. On ignore aussi la valeur expérimentale relative à l'indone IX, mais on sait que ν_{C-O} est égal à 1.713 cm^{-1} dans la diphényl-2-3 indone et à 1.712 cm^{-1} dans la diméthyl-2-3 indone([18]); il est à présumer que l'indone se place entre la cyclopentadiénone et la fluorénone.

La valeur élevée de la fréquence carbonyle dans les cétones fulvéniques a déjà reçu une explication qualitative ([20]), qui la rattachait à la polarité particulièrement faible de la liaison C = O de ces composés, phénomène dû à la tendance fondamentale des noyaux non saturés pentagonaux à drainer les électrons au détriment de la concentration de charges portée par l'atome extracyclique. Le présent travail apporte une explication plus quantitative fondée sur la valeur élevée de l'indice et la valeur faible de l'autopolarisabilité de la liaison C = O. Remarquons qu'à première vue l'accord numérique entre les données théoriques et expérimentales, paraît assez mauvais, en particulier dans la fluorénone. En réalité, il convient cependant de tenir compte, dans ce groupe de corps, d'un facteur dont la prise en considération est susceptible d'améliorer grandement cet accord : on sait en effet que d'une façon générale la présence d'un cycle pentagonal, même complètement saturé, a pour résultat de rehausser la fréquence carbonyle ; ainsi ν_{C-O} est égal à 1.714 cm^{-1} dans la cyclohexanone, alors qu'il atteint 1.739 cm^{-1} dans la cyclopentanone ([22]). Le phénomène est probablement dû aux tensions existant dans un cycle pentagonal. Si l'on tient compte de ce phénomène sous forme d'un correctif approprié, la valeur théorique de ν_{C-O} dans la fluorénone se trouve en excellent accord avec l'expérience. L'accord est moins bon pour la dibenzofluorénone car, bien que la théorie confirme l'existence d'un abaissement de la fréquence observé expérimentalement dans la série VI, VII, VIII ([23]), l'effet observé au passage de VII à VIII est nettement plus prononcé que la théorie ne l'indique. Il se peut que le phénomène soit dû partiellement à ce que la théorie perde en finesse quand elle est appliquée à de grandes molécules. Il se peut aussi qu'il soit dû aux valeurs des paramètres utilisés (voir à ce sujet plus loin la discussion relative aux quinones).

De toute façon, l'accord de la théorie et de l'expérience sur l'allure monotone de l'évolution de la fréquence carbonyle dans les cétones fulvéniques, est particulièrement significatif du fait que cette évolution diffère nettement de celle de certaines autres propriétés à première vue liées à elle dans la série apparentée des fulvènes. Par exemple, la théorie indique que la polarité de la liaison extracyclique décroît en passant du fulvène au dibenzofulvène, puis croît du dibenzofulvène aux dinaphtofulvènes angulaires ([24]) ; l'extension aux dibenzofluorénones de l'explication qualitative donnée dans la référence 20 pour les cétones fulvéniques plus simples conduirait donc à des conclusions contraires à l'expérience. Cet exemple montre, d'une part, les grandes précautions qu'on doit prendre quand on applique les raisonnements usuels de la théorie de la résonance aux composés non-benzénoïdes, et, d'autre part, la précision des résultats auxquels on parvient par la méthode des orbitales moléculaires même dans son approximation la plus simple.

3) *Les cétones heptafulvéniques (tropones).* — Deux caractéristiques principales différencient nettement les tropones des cétones fulvéniques et aussi des cétones benzéniques. En premier lieu, la fréquence carbonyle est, pour le moins dans les premiers termes de la série, le tropone X et la benzo 4-5 tropone XI, particulièrement basse.



En second lieu, alors qu'elle décroît avec l'agrandissement du système conjugué dans les groupes précédemment étudiés, elle croît régulièrement lors de l'adjonction de noyaux benzéniques au cycle heptagonal.

La valeur très basse de la fréquence dans la tropone peut, si l'on veut, trouver une interprétation qualitative analogue à celle qui rendait compte de la valeur élevée de la fréquence dans les cétones fulvéniques. En effet, à l'encontre des fulvènes, les systèmes heptafulvéniques sont caractérisés par une migration des charges particulièrement prononcée dirigée non plus vers le cycle, mais vers l'atome extracyclique ([25]). La polarité de la liaison C = O dans la tropone doit donc être anormalement élevée. Toutefois nous avons vu plus haut que ces raisonnements, qui ne sont pas sans danger, doivent être évités dans la mesure du possible. Du point de vue du calcul, la fréquence basse de la tropone est liée à la valeur particulièrement faible de l'indice et à la valeur très forte de l'autopolarisabilité de la liaison C = O. L'accord numérique qui n'est pas excellent pour la tropone, s'améliore notablement lorsqu'on passe à ses benzologues. On peut remarquer qu'il faudrait introduire, dans cette série également, un correctif analogue à celui dont nous avons tenu compte dans la série des cétones fulvéniques, mais qui cette fois agirait en sens inverse, puisque déjà la cycloheptanone ($\nu_{C=O}$ = 1,705 cm^{-1}) présente une fréquence inférieure à celle de la cyclohexanone ($\nu_{C=O}$ = 1.714 cm^{-1}). L'introduction de ce correctif améliore l'accord entre la théorie et l'expérience, mais l'importance en est, dans cette série, moins grande que dans la série fulvénique.

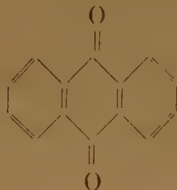
A la différence de ce qui a lieu dans la série des cétones fulvéniques, l'indice de la liaison C = O croît et son autopolarisabilité décroît quand on accole des noyaux benzéniques au cycle heptagonal. Il en résulte que la fréquence croît constamment dans la série X, XI, XII. Un fait est particulièrement frappant : alors que dans les cétones fulvéniques l'adjonction de noyaux benzéniques au cycle pentagonal ne diminuait le caractère spécifique de ce cycle que très lentement, l'effet est beaucoup plus rapide dans la série des tropones. La fluorénone avait encore une fréquence anormalement élevée ; par contre théorie et expérience s'accordent parfaitement pour attribuer à la dibenzotropone XII une fréquence qui n'a pratiquement plus rien « d'anormal » et qui est presque identique à celle de la benzophénone. Cette observation est importante, car elle indique que le comportement de XII est une conséquence naturelle de l'adjonction de noyaux benzéniques à la tropone, et que par suite l'apparente disparition dans ce composé des propriétés spécifiques du cycle troponique ne doit pas être considérée, contrairement à une suggestion contenue dans la référence 20, comme le signe d'une destruction appréciable de la planéité. C'est là un résultat agréable, car l'étude récente du cycle apparenté de la tropolone aux rayons X ([26]) et à la diffraction électronique ([27]) indique que le cycle heptagonal est presque plan.

4) *Les quinones.* — Envisageons d'abord la série des paraquinones XIII, XIV, XV, XVI. Le rapprochement de la benzoquinone et de l'anthraquinone fournit un nouvel exemple d'un accroissement de fréquence C = O avec l'augmentation des dimensions du système conjugué. Le cas de la dibenzanthracènequinone introduit un élément nouveau en montrant qu'une nouvelle augmentation des dimensions produit un abaissement de la fréquence. La diphénoquinone, dont la fréquence est très basse,

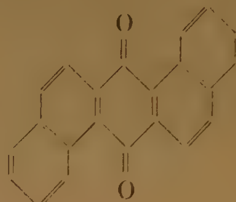
plus basse encore que dans la benzoquinone, illustre la différence essentielle existant entre les systèmes quinoniques ou quinodiméthaniques à noyaux accolés et ceux à noyaux conjugués, différence que nous avons déjà mise en évidence à plusieurs reprises à propos d'autres propriétés de ce type de molécules ([28]).



XIII



XIV



XV



XVI

Bien que l'accord numérique entre les fréquences théoriques et expérimentales des quinones soit dans l'ensemble assez satisfaisant, il semble bien cependant que l'écart entre les valeurs expérimentales obtenues par exemple pour la benzoquinone et l'anthraquinone, est plus prononcé que ne l'indique la théorie. L'insuffisance de la théorie est sans doute due ici à la fois au choix de l'aldéhyde formique comme corps de référence pour le calcul des fréquences carbonyles dans ces composés, et à l'utilisation corrélative de paramètres trop élevés. Si, pour l'étude des quinones, on adopte le glyoxale comme corps de référence avec, comme paramètres caractéristiques de la liaison C = 0 :

$$\beta_{co} = 1{,}5\ \beta_{cc}$$
$$\alpha_o = \alpha_c + 0{,}5\ \beta_{cc}$$

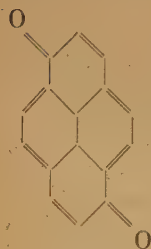
on obtient, en effet, comme fréquences de vibration de la benzoquinone et de l'anthraquinone 1.656 cm^{-1} et 1.675 cm^{-1}, valeurs qui ne modifient pas sensiblement en grandeur absolue l'accord avec l'expérience tout en présentant entre elles un plus fort écartement.

Les quinones à noyaux accolés précédentes XIII, XIV, XV possédaient une fréquence C = O relativement élevée. Par contre, l'exemple de la pyrènequinone XVII montre que l'on doit s'attendre à un abaissement de la fréquence beaucoup plus prononcé dans les quinones plus hautement condensés. L'expérience confirme ce point de vue, les travaux de Mlle Josien et Fuson ([18]) indiquant une fréquence de l'ordre de 1.650-1.640 cm^{-1} pour toute une série de quinones du type XVII.

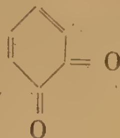
L'évolution de la fréquence C = O dans les orthoquinones simples XVIII, XIX devrait être semblable à celle présentée par les paraquinones analogues : la fréquence devrait croître de XVIII à XIX. Malheureusement les données expérimentales manquent pour XVIII. On remarquera que, en accord avec l'expérience, la fréquence théorique de XIX est supérieure à celle de XIV (*).

Terminons cette revue avec le cas curieux de l'acénaphtènequinone XX dont la fréquence expérimentale paraît anormalement élevée. La théorie sans fournir une valeur en parfait accord avec l'expérience, conduit bien à un nombre relativement élevé, bien supérieur à celui obtenu par exemple pour la fluorénone. Il est possible que l'écart entre la théorie et l'expérience soit partiellement attribuable de nouveau à l'influence de tensions à l'intérieur du noyau pentagonal, et partiellement à une rupture de conjugaison entre le noyau naphtalénique et les fonctions C = O ([29]). La fréquence C = O devrait alors y être du même ordre de grandeur que dans le

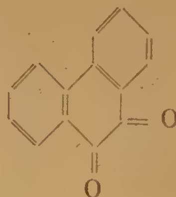
(*) La fréquence C = O de l'orthobenzoquinone vient d'être mesurée (communication privée de Mlle Josien) : elle est égale à 1.669 cm^{-1}. Cette valeur expérimentale s'accorde bien avec les indications de la théorie.



XVII



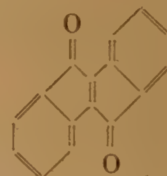
XVIII



XIX



XX



XXI

glyoxale, comme l'expérience semble effectivement l'indiquer.

Un autre composé à noyau pentagonal, également caractérisé par une fréquence C = O très élevée, a été signalé par BERGMANN et PINCHAS ([22]) : le 9-12 diphensuccindanedione XXI pour lequel on observe une raie double à 1.698-1.712 cm^{-1}. Aucun calcul n'a toutefois été effectué jusqu'ici pour ce composé.

En résumé, l'examen de ces différentes séries de composés organiques conjugués carbonylés, tout en confirmant le fait que la conjugaison se traduit toujours globalement par un abaissement de la fréquence C = O, met en évidence la finesse du phénomène et sa sensibilité aux caractéristiques précises de la configuration moléculaire. Il confirme en outre l'aptitude de la méthode des orbitales moléculaires dans son approximation classique à rendre compte de toutes les variations observées. Il montre enfin l'utilité du procédé pour la compréhension de la structure des molécules complexes.

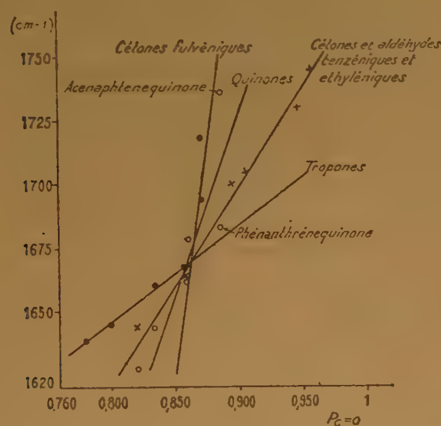


Fig. 1.

Pour terminer, il nous reste à examiner quelle est l'importance relative dans l'évaluation théorique des constantes de force des deux facteurs qui, selon l'analyse présentée au début de cet article, en déterminent la grandeur : d'une part, l'indice et, d'autre part, la polarisabilité de la liaison C = O. En comparant les deux premières colonnes du tableau II, on voit que la constante de force théorique des liaisons carbonyles dépend avant tout de l'indice de la liaison considérée, puisque celui-ci détermine en quelque sorte la grandeur de l'autopolarisabilité correspondante. Le terme proportionnel à l'autopolarisabilité $\pi_{c=o}$ qui figure dans l'expression de la constante de force (cf. rel. 9), constitue un terme soustractif dont la contribution croît régulièrement à mesure que l'indice de liaison décroît, mais qui, dans les exemples considérés ici, entre pour moins de 5 % dans la valeur de k. Il en résulte qu'il existe pratiquement une relation directe entre la fréquence carbonyle et l'indice de la liaison correspondante, à condition toutefois de considérer séparément les différents groupes de composés carbonylés (voir fig. 1). En toute rigueur cependant, on ne peut négliger totalement à l'instar de BONINO et collaborateur ([2]) le facteur d'autopolarisabilité que la théorie introduit nécessairement dans le calcul des constantes de force, et l'exemple du diacétylène (ou du cyanogène étudié récemment par LANGSETH et MOLLER ([30]) en fonction des indices de liaison seulement) indique la grande importance que ce facteur peut prendre dans certains cas.

Nous remercions M[lle] M.L. JOSIEN et MrN.FUSON, de la Fisk University (U.S.A.), et MM. BERGMANN et PINCHAS, du Weizmann Institut of Science (Israel) de nous avoir communiqué avant publication leurs importants mémoires. L'un de nous (B. P.) remercie particulièrement M[lle] JOSIEN pour d'utiles discussions qu'il a pu avoir avec elle sur les divers problèmes évoqués dans cet article.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Y. K. SYRKIN et M. E. DIATKINA. — *Structure des molécules et liaison chimique*, traduction anglaise de M. A. PARTRIDGE et D. O. JORDAN, Butterworths Scientific Publ., Londres, 1950.
(2) G. B. BONINO et E. SCROCCO. — *Rend. Acc. Linc.*, 1949, VIII, **6**, 421 ; G. B. BONINO et E. SCROCCO. — *Idem*, 1950, VIII, **8**, 183 ; E. SCROCCO et P. CHIORBOLI. — *Idem*, 1950, VIII, **8**, 248.
(3) J. E. LENNARD-JONES. — *Proc. Roy. Soc.*, 1937, A **158**, 280 ; 1951, A **207**, 75.
(4) C. A. COULSON et H. C. LONGUET-HIGGINS. — *Proc. Roy. Soc.*, 1948, A **193**, 456.
(5) Pour des détails sur la méthode voir : B. PULLMAN et A. PULLMAN. — *Les théories électroniques de la Chimie Organique*, Masson, Editeur, Paris, 1952.
(6) R. D. BROWN. — *J. Chem. Soc.*, 1951, 1950.
(7) H. C. LONGUET-HIGGINS et G. W. WHELAND. — *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1950, **1**, 133.
(8) B. TIMM et R. MECKE. — *Zeits. Physik*, 1935, **94**, 1. ; T. Y. WU et S. T. SHEN. — *Chin. J. Phys.*, 1936, **2**, 128 ; A. G. MEISTER et F. F. CLEVELAND. — *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 349.
(9) A. V. JONES. — *Proc. Roy. Soc.*, 1952, A **211**, 285 ; S. M. FERIGLE, F. F. CLEVELAND et A. G. MEISTER. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 526.
(10) C. A. COULSON. — *Trans. Far. Soc.*, 1946, **42**, 106.
(11) G. GEE. — *Trans. Far. Soc.*, 1946, **42**, 122 ; F. S. DAINTON. — *Idem*, 1946, **42**, 122.
(12) R. S. MULLIKEN. — *J. Chimie physique*, 1949, **14**, 675.
(13) Voir par exemple R. S. MULLIKEN. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 493.

(14) J. Van Dranen. — *Thèse*, Amsterdam, 1951.

(16) L. H. Cross et A. C. Rolfe. — *Trans. Far. Soc.*, 1951, **42**, 354.

(17) La non-planéité partielle de la benzophénone ne paraît pas avoir une grande influence sur la fréquence de vibration C = 0 ; cette fréquence est pratiquement la même dans l'anthrone : 1.665 cm^{-1} (voir réf. 18). Un phénomène analogue se produit pour l'absorption ultraviolette de ces deux composés (R. N. Jones. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 2141).

(18) M. L. Josien et N. Fuson. — *Bull. Soc. Chim.*, 1952, sous presse.

(19) Pour des détails sur le pouvoir de conjugaison, voir réf. 5.

(20) E. D. Bergmann, G. Berthier, D. Ginsburg, Y. Hirshberg, D. Lavie, S. Pinchas, B. Pullman et A. Pullman. — *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **18**, 661.

(21) M. Hunsberger. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 5626.

(22) E. D. Bergmann et S. Pinchas, en préparation. Cross et Rolfe (réf. 16) indiquent 1717 et 1749 cm^{-1} respectivement.

(23) Remarquons que VIII ne fait d'ailleurs que représenter le groupe de dibenzofluorénones isomères qui ont toutes une fréquence carbonyle inférieure à celle de la fluorénone : on a $\nu_{C=O}$ = 1.697 cm^{-1} dans le dibenz-1,2-3,4 fluorénone et $\nu_{C=O}$ = 1.684 cm^{-1} dans le dibenz-3-4-5-6 fluorénone. Les valeurs connues pour les benzofluorénones sont intermédiaires entre celles de la fluorénone et des dibenzofluorénones (voir réf. 22).

(24) A. Pullman, B. Pullman, E. D. Bergmann, G. Berthier, et J. Pontis. — *Bull. Soc. Chim*, 1951, **18**, 681.

(25) E. D. Bergmann, E. Fischer, D. Ginsburg, Y. Hirshberg, D. Lavie, M. Mayot, A. Pullman et B. Pullman. — *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **18**, 684.

(26) J. M. Robertson. — *J. Chem. Soc.*, 1951, 1222.

(27) E. Heilbronner et K. Hedberg. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 1386.

(28) A. Pullman, G. Berthier et B. Pullman. — *Bull. Soc. Chim.*, 1948, **15**, 450 ; A. Pullman, B. Pullman, E. D. Bergmann, G. Berthier, D. Ginsburg et Y. Hirshberg. — *Idem*, 1951, **18**, 707. Pour une revue d'ensemble, voir réf. 5.

(29) Voir à ce sujet A. Pullman, B. Pullman, E. D. Bergmann, G. Berthier, E. Fischer, Y. Hirshberg et J. Pontis. — *J. Chimie phys.*, 1951, **48**, 359.

(30) A. Langseth et Chr. Moller. — *Nature*, 1950, **166**, 147.

SPECTRES D'ABSORPTION ET POUVOIR DIRECTEUR DES SUBTITUANTS DANS LES BENZÈNES FLUORÉS [1, 2]

par H. B. KLEVENS*, ** et LOIS J. ZIMRING***

(* Laboratoire de Chimie Physique, Institut Pasteur, Paris ;
*** Département de Physique et de Chimie de l'Université de Chicago, Chicago, Illinois)

Manuscrit reçu le 27-3-52

RÉSUMÉ

Les spectres d'une série de benzènes fluorés ont été étudiés dans la région de 1.700-2.300 A. Les intensités totales et les forces oscillatrices paraissent n'être que légèrement influencées, mais la faible transition interdite de 2.600 A ($^1A_{1g}$ — $^1B_{2u}$) subit une modification profonde lors de substitutions. L'influence des divers substituants sur la migration des électrons vers ou en dehors du cycle aromatique permet d'expliquer en partie l'origine de ces changements. L'intensité de la transition de 2.600 A est due à deux facteurs : vibrationnel et migrationnel. Un moment spectroscopique relatif, fondé sur l'observation que l'intensité migrationnelle est proportionnelle au carré de ce moment, est calculé pour une série de dérivés non chromophores. Ces moments, que l'on obtient à partir de la force oscillatrice des transitions interdites, s'avèrent être des indicateurs simples de la valeur relative du pouvoir directeur du substituant, et sont liés de façon satisfaisante à d'autres paramètres analogues, basés sur la cinétique de réactions ou les mesures des moments dipolaires. L'extension du procédé aux dérivés aromatiques disubstitués permet d'expliquer les grandes différences qui caractérisent les intensités et les forces oscillatrices de composés comme le *m*- et le *p*-fluorobenzotrifluorures.

Les spectres d'une série de dérivés fluorés du benzène et du toluène (fluorobenzène, *o*–, *m*– et *p*-fluorotoluène, benzotrifluorures et difluoro-2,5 benzotrifluorures) sont décrits ici et leur examen fait partie d'une étude plus vaste sur l'interprétation des spectres d'absorption des composés aromatiques. On effectue également une comparaison avec des données récemment publiées relatives aux benzène et toluène [3], et perfluorotoluène [4]. On se sert aussi des données concernant des longueurs d'onde plus lointaines (au-delà de 2.200 A) établies par MILLER et THOMPSON [5] pour les fluorotoluènes et les fluorobenzotrifluorures, par SPONER [6] pour les fluorobenzène, benzotrifluorures, benzyl- et benzalfluorure, et par TURTON et SMITH [7] pour le difluorobenzotrifluorure.

Les spectres des composés aromatiques fluorés ont été déterminés en solutions dans le *n*-heptane, dans la région de 1.700-2.300 A, au moyen de « *fluorite vacuum spectrograph* ». La structure vibrationnelle des transitions de 2.000 A et 1.850 A, qui peut se voir à l'œil nu, mais qui, en général, ne ressort pas très bien sur les tracés photométriques, est représentée sur les spectres de la figure 1. Une partie considérable de la structure vibrationnelle est cachée complètement par les courtes transitions de 1.850 A et 2.000 A, et dans certains cas les maxima des coefficients d'extinction moléculaire et les centres de la structure vibrationnelle d'une transition particulière ne coïncident pas.

Les spectres.

Les données du tableau I indiquent la position et l'intensité maximum des diverses transitions de ces composés aromatiques. La transition électronique permise (N → V ; ^1A — ^1B dans la systématique de l'électron libre [8]) se déplace vers le bleu dans le fluorobenzène, avec un léger changement d'intensité. La bande suivante est une transition interdite dans le benzène ($^1A_{1g}$ — $^1B_{1u}$; ^1A — ^1L_a) dont l'intensité est bien plus grande, probablement à cause de la proximité et l'influence de la transition permise. De nouveau, on observe un léger déplacement vers le bleu en passant au fluorobenzène, avec peu de changement dans l'intensité, car aussi bien la limite supérieure que la limite inférieure de la fréquence de cette transition dans le benzène sont situées vers le rouge par rapport à ces limites dans le fluorobenzène.

Les spectres des dérivés polyfluorés du toluène, du benzotrifluorure, du difluro, 2,5-benzotrifluorure et du perfluorotoluène montrent, en plus d'un accroissement de l'intensité de la bande de 2.600 A et de l'absence d'une structure fine pour cette bande dans le cas des deux derniers composés, un déplacement hypsochrome très marqué de la transition de 1.850 A dans les trois composés par rapport au toluène.

Il ne paraît pas y avoir d'interprétation simple pour cet ensemble de faits. Les généralisations basées sur le comportement d'une bande se trouvent inva-

---

** ADVANCED RESEARCH SCHOLAR, *Fulbright Act.*, *U.S.A.* 1951-52.

TABLEAU I

Les caractéristiques spectrales d'une série de dérivés de benzènes fluorés

	benzène	fluorobenzène	toluène	benzylfluorure	benzalfluorure	benzotrifluorures	o-fluorotoluène	m-fluorotoluène	p-fluorotoluène	m-fluorobenzotrifluorures	p-fluorobenzotrifluorures	2,5-difluorobenzotrifluorures	perfluorotoluène
$^1A_{1g}$ — $^1B_{2u}$ transition interdite (^1A — ^1L_a)													
Le commencement de l'absorp. (cm^{-1})	37300	37900	37300	36900	37400	37900	37300	37100	36550	37000	37700	36800	37700
$\varepsilon_{max.}$	220	1060	230	205	320	650	870	690	1170	1300	185	2000	1080
f	0.0018	0.0089	0.0034	0.0045	0.0049	0.0073	0.0113	0.0066	0.0095	0.0147	0.00245	0.027	0.021
A la limite (cm^{-1})	45300	45000	44800	43700	44600	45000	42000	43000	44000	43000	43000	44000	44000
$^1A_{1g}$ — $^1B_{1u}$ transition interdite (^1A — ^1L_b)													
Le commencement de l'absorp. (cm^{-1})	49050	48100	47300			47200	47300	46300	46500			48500	50500
$\varepsilon_{max.}$	6900	7250	8100			8800	7500	8000	7900			7700	7000
f	0.10	0.149	0.12			0.119	0.108	0.129	0.107			0.136	0.131
A la limite (cm^{-1})	51200	52500	50000			51500	50000	50300	50000			51500	52000
$^1A_{1g}$ — $^1E_{1u}$ transition permise (^1A — ^1B)													
Le sommet (cm^{-1})	54500	55000	53000			54300	53400	53300	54000			54700	56200
$\varepsilon_{max.}$	46000	45000	55000			65000	52500	53000	58500			49000	48000
f totale	0.79	0.895	1.09			1.22	1.26	1.09	1.19			1.08	1.04
A la limite (cm^{-1})	59000	59000	59000			59000	59000	59000	59000			58500	59000

lidées lorsque l'on étudie les autres bandes. Les données, les plus faciles à interpréter sont peut-être les changements d'intensité des trois bandes. Comme nous l'avons indiqué, les intensités des bandes de 1.850 A et 2.050 A sont relativement peu modifiées par rapport aux changements dans la bande de 2.600 A. Cette bande a une intensité plus forte dans tous les benzènes substitués que dans le benzène lui-même, les valeurs moyennes des maxima (indiquées par les forces oscillatrices) atteignant de 1.58 à 10 fois la valeur dans le benzène. Ceci était à espérer puisque la bande de 2.600 A est interdite dans le benzène à cause de la symétrie hexagonale (D_{6h}) de cette molécule. Par conséquent, toute substitution, qui perturbe cette symétrie, rend la transition partiellement permise et augmente l'intensité d'absorption. La symétrie peut être perturbée soit en envoyant des électrons dans le noyau, soit en en soustrayant au noyau, pourvu que ces déplacements de charges n'influent pas d'une façon identique sur tous les carbones du cycle. Ainsi, dans le toluène, le groupe méthyle qui oriente légèrement en *ortho-para* et qui, par conséquent, est un donneur d'électrons augmente l'intensité mais faiblement, alors que dans le fluorobenzène, le fluor qui oriente plus fortement en *ortho-para* que le méthyle ou les autres halogènes, a une influence plus grande sur l'intensité. D'autre part, le groupe CF_3 dirige fortement en *méta* et a tendance à ôter des électrons au cycle. Ce groupe exerce également une grande influence sur l'intensité, influence plus forte que le méthyle dans le toluène.

Corrélativement, notons que le coefficient d'extinction maximum décroît lorsque l'on passe du toluène au benzylfluorure, croît ensuite lorsque l'on passe au benzalfluorure et croît encore lorsque l'on passe au benzotrifluorure. Cette évolution peut être liée au fait que l'on passe du toluène dirigeant en *ortho-para* au benzotrifluorure dirigeant en *méta* : l'accroissement du nombre des atomes de fluor augmente l'effet d'induction qui s'exerce sur le carbone du méthyle et retire de plus en plus de charges électriques du noyau. Des résultats qualitatifs analogues ont été obtenus par HAMMER et MATSEN [9] dans une étude de la série correspondante des composés chlorés. Le benzylchlorure est moins absorbant que le toluène lui-même, comme cela semble le cas ici, alors qu'il a été conclu que le passage d'une migration vers le cycle à une migration en dehors du cycle se produit entre les deux. En d'autres termes, il paraîtrait que le benzylfluorure provoque moins de migration en dehors du noyau que le toluène n'en provoque vers le noyau. Toutefois, bien que l'ordre précité est CH_2F, CH_3, CHF_2 et CF_3 en ce qui concerne les valeurs du coefficient d'extinction maximum, il devient CH_3, CH_2F, CHF_2 et CF_3 lorsque l'on compare les forces oscillatrices totales (vide infra). Il est possible que le large « step-out » (débordement) dans la région de 2.300 A qui est particulièrement fort dans le benzalfluorure et le benzylfluorure peut

expliquer la différence de ces deux ordres, et il est possible que le « step-out » observé dans ces deux arylfluorures constitue une bande nouvelle. Toutefois, il n'y a pas de raisons théoriques pour s'attendre à un nouveau singulet dans cette région ([10], [11], [12]). Même dans le cas du styrolène et des composés

Le fait que le difluoro-2,5 benzotrifluorure manifeste le plus fort accroissement de l'intensité de la bande de 2.600 A de tous les composés étudiés ici, paraît indiquer que l'action du fluor en position 2,5 a renforcé la dissymétrie due à l'effet du groupe trifluorométhyle. Quand les autres hydrogènes sont

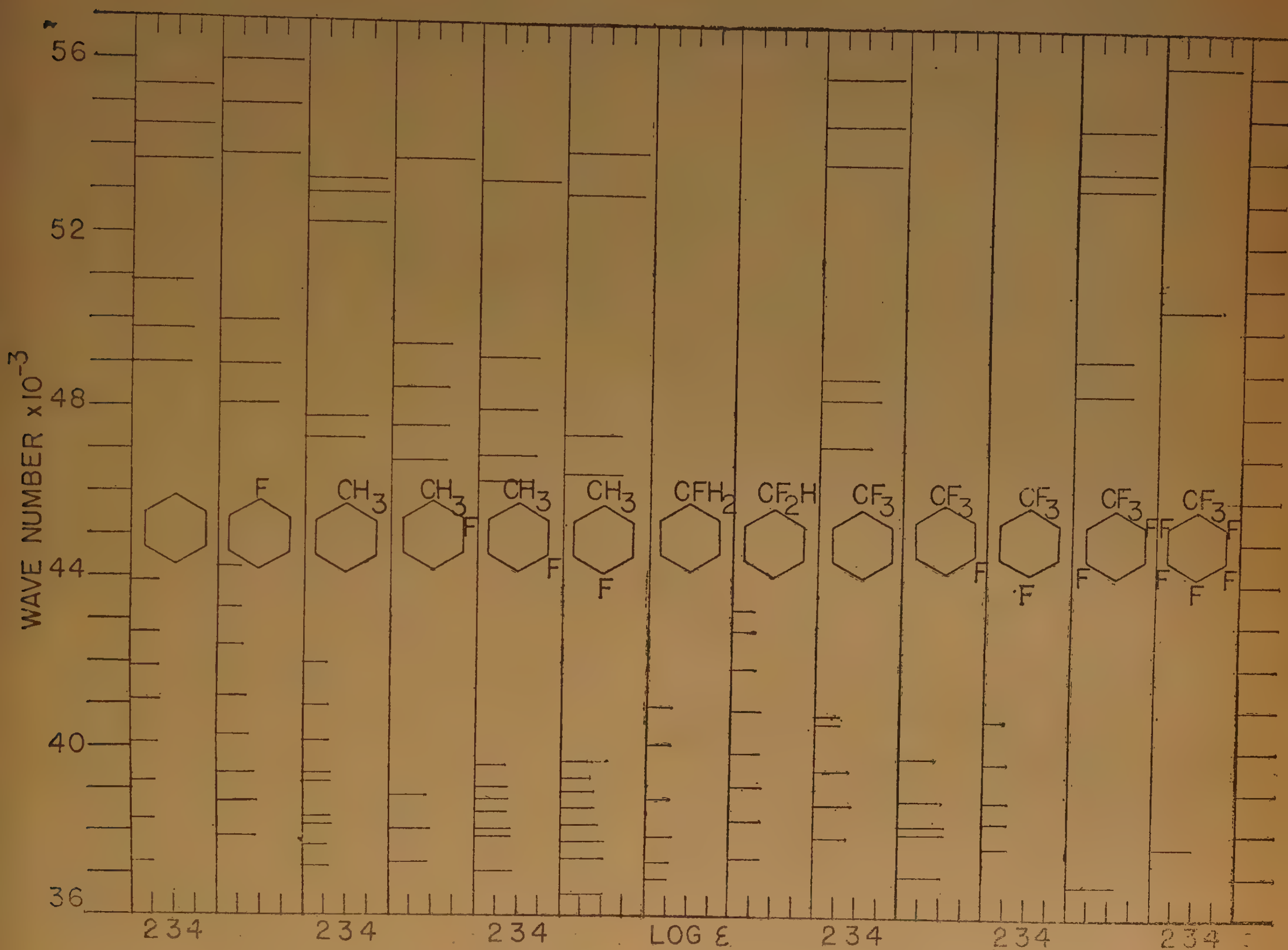


Fig. 1. — Les spectres d'une série de benzènes fluorés et de toluènes fluorés.
La longueur des ordonnées est proportionnelle au logarithme du coefficient d'absorption.

apparentés, la substitution d'un groupe C = C sur le noyau benzènique produit soit un déplacement vers le bleu ou une nouvelle bande. Des données très abondantes, mais non publiées de ce laboratoire, indiquent ([13]) que la première explication est probablement la bonne.

remplacés par des atomes de fluor comme c'est le cas dans le perfluorotoluène, il paraît y avoir une certaine neutralisation de ces effets opposés, comme cela est indiqué par la forte diminution de l'intensité de cette transition dans ce dernier composé. Il est probable que l'étude des spectres de quelques autres

di- et trifluorobenzo-trifluorures permettrait de vérifier définitivement la validité de cette hypothèse.

Les facteurs qui provoquent le déplacement des bandes paraissent être beaucoup plus complexes que ceux qui affectent l'intensité. Les données rassemblées dans la figure 1 comparent plus clairement la position des maxima. On a disposé les maxima d'absorption en fonction des intensités relatives des différents maxima, en attachant une attention particulière à la position de la structure vibrationnelle. La longueur des ordonnées est proportionnelle au logarithme du coefficient d'absorption.

Il a été suggéré que la migration des électrons vers le cycle produit un déplacement vers le rouge alors qu'une migration en dehors du cycle produirait un déplacement vers le bleu. Ceci paraît expliquer le déplacement hypsochrome progressif de la bande de 40.000 cm^{-1} en passant du benzylfluorure au benzalfluorure puis au benzotrifluorure. (Pour cette comparaison, on a utilisé le deuxième maximum d'absorption fort, qui paraît être équivalent sur toutes les courbes d'absorption). Il paraît toutefois difficile de concilier ces résultats avec le fait que le toluène lui-même se place entre le benzyl- et le benzalfluorure. Cela peut toutefois être compatible avec l'affirmation d'INGOLD que l'action des halogènes placés sur des hydrocarbures peut être caractérisée par deux effets principaux, un effet inductif et un effet électromère. L'effet inductif consiste, naturellement, en une attraction du noyau positif de l'halogène pour les électrons des liaisons. L'effet électromère mesure la tendance qu'ont les doublets libres des halogènes à se lier aux atomes de carbone. On a trouvé que l'effet électromère est plus prononcé dans le fluor que dans les autres halogènes. Ceci peut signifier que dans le benzylfluorure, les orbitales p non liantes se sont mélangées davantage malgré l'effet inductif avec les orbitales p du système conjugué, et ont permis une plus forte migration d'électrons vers le cycle qu'il ne s'en produit dans le toluène, où il n'y a pas d'électrons non liants disponibles. Le renversement qui a lieu entre le toluène et le benzalfluorure peut être expliqué par des structures à résonance externe suggérées par INGOLD, telles que $-\mathrm{C}=\ddot{\mathrm{F}}:^{+}$ / $:\ddot{\underset{..}{\mathrm{F}}}:^{-}$ qui aurait pour effet de décroître la migration vers le cycle.

La difficulté que rencontre cette interprétation réside toutefois dans le fait qu'elle ne rend pas compte de l'existence d'un effet hypsochrome, aussi bien par rapport au toluène que par rapport au benzène, observé dans le fluorobenzène, bien que le fort pouvoir directeur *ortho-para* du fluor et d'autres renseignements expérimentaux [comme la facilité du remplacement du fluor situé en *para* de NO_2 par OMe ou OH([15]), et la facilité de remplacement de Cl dans dinitro-2,4 chlorobenzène par KF([16])] conduisent à la conclusion que le fluor nucléaire se comporte comme un donneur d'électrons. Le postulat de HAMMER et MATSEN ([9]) selon lequel le déplacement vers le rouge est provoqué par l'abaissement de l'état excité par rapport à l'état fondamental lorsque le nombre des formules résonantes augmente ne saurait rendre compte du fait que le perfluorotoluène produit un effet bathochrome dans la région de 40.000 cm^{-1}, mais un effet hypsochrome dans les régions de 50.000 et 55.000. On rencontre la même difficulté lorsque l'on considère la suggestion de HERZFELD ([17]) selon laquelle les électrons qui migrent quittent l'orbitale excitée et se déplacent sur des orbitales inférieures, antérieurement remplies du système conjugué, celles du noyau pour les substituants orientant en *ortho-para*, celles du noyau et du substituant pour les groupes orientant en *méta*.

Des données récentes sur les moments dipolaires et la réfractivité ([18]) ont indiqué que l'on peut rendre compte partiellement du comportement électrique du groupe $-CF_3$ fixé sur un noyau aromatique par une variété de structure mésomère « sans liaisons » analogue à celle que l'on propose pour les groupes alcoyles (hyperconjugaison) ([19]). Cet effet devrait être plus prononcé pour $-CF_3$ que pour le substituant $-CH_3$, à cause de la plus grande différence d'électronégativité entre le fluor et le carbone qu'entre l'hydrogène et le carbone.

Un point intéressant dans les déplacements spectraux qui ont lieu dans les composés substitués avec du fluor est que certains de ces composés manifestent un déplacement vers le bleu même par rapport au benzène. Ce déplacement vers le bleu est observé dans le fluorobenzène dans les régions de 40.000 et 55.000 cm^{-1} et dans le perfluorotoluène dans les régions de 50.000 et 55.000 cm^{-1}. Un effet analogue a été observé dans la pyridine et les quinoléines monofluorées par MILLER, KNIGHT et ROE ([20]), qui ont signalé un déplacement hypsochrome dans les 4-, 6-, et 7-fluoroquinoléines par rapport à la quinoléine elle-même.

Il apparaît qu'il faudrait étudier une série plus complète des composés fluorés avant d'adopter une description définitive de leur mode d'absorption. Probablement, une meilleure compréhension du phénomène dépendrait d'une connaissance plus précise des états électroniques participant aux transitions et le plus probablement d'un examen séparé de chaque transition, plutôt que d'une tentative d'une interprétation identique pour les trois bandes.

Récemment, il a été développé pour les molécules aromatiques un modèle à électrons libres qui, en plus du paramètre R (rayon du cercle sur lequel circulent les électrons π) considéré dans le modèle à électrons libres, tient compte de l'écoulement des électrons à travers les noyaux et les atomes aromatiques eux-mêmes. Il est possible que l'on puisse adapter ce modèle à la description de ces effets de substitutions puisque l'on considère les paramètres additionnels décrivant l'effet de la substitution sur le noyau aromatique.

Les forces oscillatrices, les potentiels d'ionisation, les moments spectroscopiques et la comparaison avec d'autres paramètres.

Les données du tableau I indiquent en plus de la position et de l'intensité maximum des différentes transitions, les forces oscillatrices ([8]) (les valeurs de f ; la surface intégrée sous la courbe d'absorption). Les changements relativement très prononcés dans l'intensité de la bande de 2.600 A des composés aromatiques fluorés, indiqués par les valeurs de f, ne se retrouvent pas pour les forces oscillatrices totales de ces composés. La transition fortement interdite ^1A — ^1L_b, 2.600 A, devient davantage permise avec les différents types de substitutions, en particulier lorsque la symétrie est très perturbée par le mouvement d'électrons vers ou en dehors du noyau.

Différents auteurs ont proposé un certain nombre de paramètres semi-empiriques pour traduire la perturbation subie par la distorsion électronique symétrique de noyau benzènique lors d'une substitution. Après une étude d'un grand nombre des réactions de dérivés benzèniques, Hammett ([22]) a proposé une constante de substitution, σ, que l'on peut considérer comme mesurant la densité électronique produite par le substituant sur le centre réactif. Price ([23]) a déduit des mesures des moments dipolaires, un autre paramètre, p, qui mesure la force électrostatique polarisante exercée par le substituant sur les liaisons adjacentes du noyau. Sutton ([24]) et Watson ([25]) ont proposé un autre paramètre, le moment électromère ou mésomère, qui mesure la différence entre les moments dipolaires permanents des dérivés phénylés et aliphatiques correspondants. Sklar ([26]) et Förster ([27]) ont montré indépendamment l'un de l'autre comment l'on peut prédire quelle doit être l'intensité de la transition de 2.600 A dans les benzènes polysubstitués d'après les intensités des dérivés monosubstitués.

L'influence du substituant, qu'il soit lui-même chromophore ou non (un substituant chromophore, par exemple, NO_2, possède un système résonnant indépendant du chromophore auquel il est attaché et produit l'apparition de nouvelles bandes dans les dérivés substitués) sur l'intensité de la bande d'absorption caractéristique du noyau chromophore, dépend à la fois du substituant et de la nature de la transition électronique associée avec l'absorption. L'intensité d'une transition forte permise ne sera pas affectée relativement beaucoup par une substitution qui n'agrandit pas le chromophore, comme on le voit dans le cas de la force oscillatrice de la transition permise ^1A — ^1B du tableau I. D'autre part, il y a un grand accroissement dans la valeur de f des transitions interdites pour des raisons de symétrie lorsque la symétrie géometrique de la molécule est perturbée par la substitution. Cet effet est visible dans la transition ^1A — ^1L_b, mais est masqué dans la bande ^1A — ^1L_a qui est également interdite, mais a une plus grande valeur de f à cause de la proximité et de l'interaction possible avec la transition permise ^1A — ^1B. L'accroissement de l'intensité de la bande de 2.600 A peut être considéré comme dû à la superposition de deux spectres, une transition interdite avec une force oscillatrice, f_0, et une transition permise due à la migration des électrons d'insaturation vers et en dehors du noyau aromatique.

Förster ([27]) a également indiqué que l'influence de la substitution sur la longueur d'onde de la transition de 2.600 A est proportionnelle à l'incrément de l'intensité lorsqu'on introduit un paramètre additionnel. A partir des corrélations avec des données provenant des moments dipolaires, Conrad-Billroth ([28]) a obtenu des règles vectorielles empiriques pour la prédiction des déplacements des longueurs d'onde dans divers composés aromatiques. La théorie est mise en défaut toutefois par le fait qu'elle ne tient pas compte du changement de signe nécessaire dans les paramètres. Sutton ([29]) a mis en évidence la relation qui existe entre le pouvoir directeur du groupe X et le signe de la différence entre les moments de aryl-X et alcoyl-X. Quand cette différence est positive, X oriente en *ortho-para* ; quand elle est négative, il oriente en *méta*. Récemment, Platt ([30]) a étendu la théorie de Sklar et Förster, a rendu compte avec succès des modifications de l'intensité de la faible transition ^1A — ^1L_b dans les dérivés des hydrocarbures polycycliques condensés et a trouvé que l'accroissement de l'intensité dû à la substitution et les moments spectroscopiques sont presque identiques à ceux trouvés dans le benzène. Cette théorie qui indique que l'intensité due à la monosubstitution est proportionnelle au carré du moment ([26], [27]) est utilisée pour évaluer le moment relatif, M, pour une série de substituants différents, d'après la formule :

$$I - I_0 = KM_a^2$$

et pour la disubstitution :

$$I - I_0 = K(M_a^2 + M_b^2 + 2M_aM_b) \qquad (para)$$
$$I - I_0 = K(M_a^2 + M_b^2 - 2M_aM_b) \quad (ortho,\ méta)$$

où M_a et M_b sont les moments des substituants et K un facteur de proportionnalité. I et I_0 sont les intensités du dérivé et du chromophore primitif non substitué.

Des valeurs arrondies de I et I_0 (basées sur l'hypothèse que les enveloppes de l'intensité de ces transitions sont équivalentes ont approximativement la même demi-largeur) ont été utilisées [30] pour simplifier les calculs de ces moments relatifs. Les valeurs arrondies des coefficients d'extinction ont été obtenues en traçant une ligne régulière à travers la courbe d'absorption de telle façon que l'aire sous la courbe, coupée par la droite soit approximativement égale à la partie ajoutée sous la droite. Toutefois l'examen des données spectrales montre que la région couverte par cette transition dans les différents benzènes substitués s'étend de 3.500 cm^{-1} à 8.000 cm^{-1} ce qui invalide partiellement l'utilisation des coefficients d'extinction arrondis pour ces déterminations. Si l'on fait appel alors aux valeurs de f, on obtient l'équation suivante :

$$f - f_0 = KM_r^2$$

valable pour la monosubstitution, et des équations correspondantes peuvent être obtenues pour les benzènes disubstitués. Ici f est la force oscillatrice de la faible bande de 2.600 A des dérivés aromatiques substitués, f_0 est approximativement la valeur dans le benzène lui-même et K est égal à l'unité et n'a pas de dimensions. Quand on emploie cette équation, on obtient les données du tableau II dans lequel le moment spectroscopique relatif M_r est comparé avec le moment spectroscopique M_a de PLATT [30] et la force polarisante calculée par PRICE [23]. Une colonne contenant des données connues sur l'orientation en *méta* [31] est incluse dans le tableau.

On constate qu'il existe une bonne correspondance entre la force polarisante, p, et les moments spectroscopiques en particulier entre p et M_r. Une correspondance analogue, également satisfaisante, est observée entre M_r et la constante de substitution de HAMMETT [22] ou le moment mésomère de SUTTON [24] et WATSON [25]. Dans le calcul de M_r, on introduit un correctif pour l'absorption due à -I dans l'iodobenzène en utilisant une valeur moyenne pour l'absorption de ce composé dans CH_3I et C_2H_5I. Quand ceci est fait, les valeurs corrigées de f et le moment spectroscopique relatif, M_r, se placent à l'endroit où ils devraient normalement se placer d'après les autres propriétés. Ainsi le M_r corrigé pour l'iodobenzène a une valeur de 0,028 $(cm^2 m/l)^{-\frac{1}{2}}$ juste en dessous de Br au lieu d'être au-dessus de F. L'absence de structure dans les α-bromotoluène (les bandes $^1A - {}^1L_a$ ont leurs maxima de 2.250 A à 2.350 A, et la plus lointaine bande, plus faible est

TABLEAU II

Les propriétés spectrales et divers paramètres de divers benzènes halogénés

Composé C_6H_5-X	Potentiel d'ionisat[b]. CH_3-X	$\varepsilon^c_{max.}$	f	$\nu(cm^{-1})^c$ bandes 1re	2e	Force électrostat. polarisante ($\times 10^{-4}$ dynes)	Moment spectroscopique M $(cm.m/l)^{-\frac{1}{2}}$	M_r $(cm^2.m/l)^{-\frac{1}{2}}$	L'orientat. en méta observée
— I	9.49	690	0.0129	38000	38800	— 0.39	21	0.105	0.2
— F	15	1060	0.0089	37600	38500	— 1.12	21	0.085	0
— CH_3	11.6	230	0.0034	37200	37800	— 0.68	6	0.042	4
— Cl	11.25	235	0.0030	36800	37700	— 0.39	7	0.036	0
— Br	11.17	205	0.0025	36700	37700	— 0.55	4	0.030	0
— I[a]	9.49	260	0.0024	—	—	— 0.39	—	0.028	0.2
— H	13.1	220	0.0018	38200	39200	0.45	0	0	—
— CH_2Cl	10.89	220	0.0029	36800	37550	0.36	— 3	— 0.035	4-11
— $CHCl_2$	—	340	0.0038	36750	37550	0.75	— 11	— 0.046	34
— CH_2F	—	205	0.0045	37300	37800	0.39	— 2	— 0.054	—
— CHF_2	—	320	0.0049	37400	38300	—	— 9	— 0.058	17
— CCl_3	—	495	0.0057	36500	37300	0.93	— 17	— 0.064	64-100
— CF_3	—	650	0.0072	37550	38400	1.41	— 15	— 0.075	90
— CH_2Br	—	—	(0.003)	Nul structure		0.36	— 12	— 0.036	
— $CHBr_2$	10.92	—	—	»	»	—	— 25	—	
— CBr_3	—	—	—	»	»	—	— 33	—	

a) Corrigé pour l'absorption moyenne de -I dans CH_3I et C_2H_5I. — *b)* Les données obtenues de W. C. PRICE, *Chem. Rev.*, 1947, 41, 257. — *c)* Les données obtenues de *Catalog of Ultraviolet Spectrograms*, American Petroleum Institute Research Project 44 au National Bureau of Standards, 1945-50. API 296-308 (Duke Université).

probablement cachée par la première bande) rend virtuellement impossible l'obtention de coefficient d'extinction et de force oscillatrice satisfaisants pour cette transition interdite. Une estimation approchée ([30]) de M_a indique des valeurs relativement grandes pour ces moments. Il apparaît que ces dérivés bromés devraient avoir des moments approximativement égaux à ceux des dérivés chlorés. Quelques données spectrales à basse température pour ces bromotoluènes devraient aider à séparer les transitions ^1A — ^1L_b et ^1A — ^1L_a qui se recouvrent dans ces dérivés et quand ces données seront disponibles, une détermination de ces moments devrait être possible.

L'arrangement de -F et de -CF_3 sur les extrémités opposées des différentes échelles de paramètres du tableau II peut faire naître certains problèmes quant à l'effet inductif de fluorés dans le groupe trifluorométhyle. Toutefois, si les charges oscillantes dues à une perturbation locale provoquée par un substituant sont augmentées, le signe du moment peut être pris arbitrairement comme positif par rapport à une direction vectorielle particulière, et lorsque ces charges sont diminuées aux environs du substituant, le moment aura un signe opposé. C'est exactement ce que l'on trouve par une substitution par -F et -CF_3 et ceci est en accord avec un récent développement de la théorie de SKLAR-FÖRSTER et avec les différences marquées que l'on observe dans les spectres des *m*- et *p*-fluorobenzotrifluorure ([5]) et aussi l'analogie spectrale entre ce dernier composé et le *p*-xylène.

A partir des données de THOMPSON et MILLER ([5]) sur les monofluorotoluènes et le benzotrifluorure, on voit (tableau I) qu'il existe une différence marquée dans les valeurs de *f* entre les dérivés *m*- et *p*- dans chaque groupe de composés. L'application des règles vectorielles déterminées par PLATT ([30]), utilisant les moments spectroscopiques relatifs obtenus à partir des valeurs de *f*, aux données sur le *m*- et le *p*-fluorobenzotrifluorure indique pourquoi l'intensité du premier de ces composés est sensiblement accrue alors que celle du composé *p*- est pratiquement égale à celle des xylènes. Essentiellement, la force oscillatrice due à la migration des charges en dehors du noyau est à peu près annulée par l'effet de l'autre substitution qui provoque une migration des charges à peu près égale vers le noyau. Les valeurs des *f* calculées pour les dérivés *o*- et *m*- sont égales à cause de la manière dont sont arrangés les vecteurs pour ces déterminations, alors que les valeurs de *f* obtenues à partir des données spectrales ne sont en général pas égales. Toutefois, de futures améliorations de nos connaissances sur l'effet mutuel des différents groupes selon la position qu'ils occupent sur le noyau aromatique devraient conduire à un meilleur accord entre les intensités totales observées et calculées.

L'extension de ces calculs à la détermination des moments spectroscopiques relatifs, M_r, à d'autres dérivés monosubstitués, particulièrement à ceux comme -NH_2 qui imposent un certain caractère de double liaison à la liaison C-X, a également été effectuée ([30], [32]) et nous en discuterons dans un article prochain. Dans ces derniers calculs, il est nécessaire d'utiliser une valeur un peu plus grande de f_0 que celle utilisée ici afin de rendre compte de l'accroissement de l'intensité vibrationnelle due à la présence du substituant-chromophore.

BIBLIOGRAPHIE

(1) La partie expérimentale de ce travail a été effectivée partiellement dans les départements de Physique et de Chimie de l'Université de Chicago et partiellement dans le Département de Biochimie Agricole de l'Université de Minnesota.

(2) Ce travail a bénéficié partiellement de l'aide de l'Office of Naval Research (Contract N6ori-20, T. O. IX, avec l'Université de Chicago).

(3) J. R. PLATT et H. B. KLEVENS. — *Chem. Rev.*, 1947, 41, 301.

(4) H. B. KLEVENS, LOIS E. JACOBS et J. R. PLATT. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, 70, 3526.

(5) C. H. MILLER et H. W. THOMPSON. — *J. Chem. Phys.*, 1949, 17, 845.

(6) H. SPONER et D. S. LOWE. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1949, 39, 840.

(7) F. SMITH et L. M. TURTON. — Communication personnelle.

(8) J. R. PLATT. — *J. Chem. Phys.*, 1949, 17, 484 ; H. B. KLEVENS et J. R. PLATT. — *J. Chem. Phys.*, 1949, 17, 470.

(9) W. F. HAMMER et F. A. MATSEN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, 70, 2482.

(10) M. GOEPPERT-MAYER et A. L. SKLAR. — *J. Chem. Phys.*, 1938, 6, 645 ; A. L. SKLAR. — *J. Chem. Phys.*, 1939, 7, 984.

(11) C. C. J. ROOTHAAN et R. S. MULLIKEN. — *J. Chem. Phys.*, 1948, 16, 118.

(12) W. W. ROBERTSON et F. A. MATSEN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, 72, 5248, 5250, 5252.

(13) Pour un concise sommaire de ces données, voyez : J. R. PLATT. — *J. Chem. Phys.*, 1951, 19, 101.

(14) M. L. BIRD et C. K. INGOLD. — *J. Chem. Soc.*, 1938, 918, 927.

(15) SHIEMANN. — *Ber.*, 1929, 52, 1794.

(16) H. B. GOTTLIEB. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 532.

(17) K. F. HERZFELD. — *Chem. Rev.*, 1947, 41, 233.

(18) J. D. ROBERTS, R. L. WEBB et E. A. MCELHILL. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, 72, 408.

(19) R. S. MULLIKEN, C. RIEKE et W. G. BROWN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, 63, 41.

(20) W. K. MILLER, S. B. KNIGHT et A ROE. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, 72, 1629.

(21) K. Rüdenberg et R. G. Parr. — *J. Chem. Phys.*, 1951, 19, 1268.

(22) L. P. Hammett. — *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill Book Co., New-York, 1940.

(23) C. C. Price. — *Chem. Rev.*, 1941, 29, 37.

(24) L. E. Sutton. — *Proc. Roy. Soc.*, 1931, 133 A, 668.

(25) H. B. Watson. — *Modern Theories of Organic Chemistry*, Oxford Press, 1941.

(26) A. L. Sklar. — *J. Chem. Phys.*, 1942, 10, 135 ; *Rev. Modern Phys.*, 1942, 14, 232.

(27) Th. Förster. — *Z. Naturforschung*, 1947, 2*a*, 149.

(28) H. Conrad-Billroth. — *Z. f. phys. Chem.*, 1934, B 25, 139 ; 1936, B 33, 133.

(29) L. E. Sutton. — *Proc. Roy. Soc.*, 1931, A 133, 668.

(30) J. R. Platt. — *J. Chem. Phys.*, 1951, 19, 263.

(31) A. F. Holleman. — *Chem. Rev.*, 1924, 1, 187.

(32) H. B. Klevens. — *J. Chem. Phys.*, à paraître.

I. - ÉTUDE DE LA MÉSOMÉRIE DES THIOLS ET DES SULFURES AROMATIQUES

par Henri LUMBROSO et Charles MARSCHALK
[Laboratoire de Chimie Générale à la Sorbonne et Service Scientifique, Usine Francolor, Villers-Saint-Paul (Oise)]

Manuscrit reçu le 3-4-52

SOMMAIRE

Les moments mésomères du thiophénol et du thioanisol, respectivement 0,4 D, 0,4 D., sont sensiblement inférieurs à ceux du phénol et de l'anisol, respectivement > 0,6 D. et > 0,8 D. Ceci indique que la conjugaison entre le soufre et le cycle est considérablement inférieure à la conjugaison de l'oxygène avec le cycle. On compare les moments de divers composés aromatiques de l'oxygène et du soufre. Le moment du naphtylène-disulfure-1,8 est réexaminé. On discute enfin de la structure spatiale du dithio-1,8 et du di(méthylthio)-1,8 naphtalène.

Dans un mémoire récent (1) nous avons analysé les structures compatibles avec les moments électriques de quelques sulfures de la série naphtalénique. Dans cet article, nous avons montré que les moments du di(méthylthio) - 1,4 et du di(méthylthio) - 1,5 naphtalène indiquent clairement une faible tendance des liaisons SCH_3 à demeurer dans le plan du cycle. Les « amplitudes moyennes » (β dans la référence 1) d'oscillation de torsion des dipôles CH_3S, autour des axes C_{Ar}–S, calculées à partir des moments expérimentaux, ont été trouvées en effet égales à 90° et à 110°, respectivement, pour les dérivés substitués en 1,4 et 1,5, les demi-diédres « stériquement » permis à ces oscillations étant sensiblement dans les deux cas de 120-130°.

Si l'on admet que la cause principale d'une telle «gène» (ou réduction) de l'oscillation des dipôles dans les régions stériquement permises est l'interaction électronique par effet mésomère entre le substituant et le cycle aromatique, ces résultats indiquent une faible liaison π entre le substituant SCH_3 et le cycle (1, 2).

Il nous a paru intéressant de compléter l'étude précédente de l'effet mésomère dans les sulfures aromatiques par celle des moments mésomères. A notre étonnement nous n'avons trouvé aucune donnée antérieure permettant de déterminer le moment mésomère [dont la définition exacte sera donnée plus loin (cf. (3)] des sulfures et des thiols de la série benzénique. L'étude présente porte sur les composés benzéniques et non sur les composés naphtaléniques, et ce, pour éviter certaines difficultés supplémentaires causées par les moments induits dans le cycle non substitué.

Nous avons réexaminé dans ce mémoire certaines questions de l'article précédent à la lumière des résultats actuels. Nous avons également ajouté une étude comparative des effets mésomères dans les dérivés benzéniques de l'oxygène, du soufre et de l'iode (art. II).

Les moments électriques des composés utiles à la détermination des moments mésomères du phénol, de l'anisol, du thiophénol et du thioanisol, sont inscrits dans le tableau I. Ces moments ont été mesurés en solution benzénique, à 20°, le terme de distorsion $P_E + P_A$ a été pris égal à la réfraction moléculaire expérimentale correspondant à la raie D du sodium. La polarisation totale du soluté, pour la dilution infinie, est calculée par la méthode de Halverstadt et Kumler (4).

Tableau I

	$P_{2\infty}$ (cm³)	R_{MD} (cm³)	μ(D.)[1]
Thiophénol	64,0	34,50	1,19
Thioanisol	79,2	39,45	1,38
p.méthyl-thiophénol	84,2	39,7	1,46
Thio-1 bromo-4 naphtalène	85,1	61,55	1,06
p.méthyl-thioanisol	92,4	44,37	1,52
Oxyde de méthyle et de tertio-butyle	58,1	27,03	1,225

(1) 1 Debye = 1 D. = 10^{-18} c.g.s.e.s.

Pour que la comparaison avec les résultats antérieurs (1) soit plus significative, nous avons recalculé les moments déjà donnés en utilisant la méthode d'extrapolation de Halverstadt et Kumler. Les résultats sont inscrits dans le tableau II, dans lequel μ et μ' désignent, respectivement, le moment ancien (1) et le moment recalculé, et $P_{2\infty}$ et $P'_{2\infty}$ les polarisations totales pour la dilution infinie extrapolées et calculées par la formule d'Halverstadt et Kumler.

On voit que dans le tableau II les différences entre μ et μ' sont inférieures à 0,04 D. L'angle θ que fait le moment de l'α méthylthio-naphtalène est de 71° comme précédemment. Les moments des

Tableau II

	$P_{2\infty}$	$P'_{2\infty}$	μ (D.)	μ' (D.)
α thionaphtol	80,5	81,3	1,17	1,185
α (méthylthio) naphtalène	91,0	90,1	1,27	1,26
Di(méthylthio)-1,4 naphtalène	149,6	149,6	1,93	1,93
Di(méthylthio)-1,5 naphtalène	108	107,3	1,29	1,285
Di-thio-1,8 naphtalène	122	126,5	1,69±0,05	1,76
Di(méthylthio)-1,8 naphtalène	138	140	1,80	1,82
Bromo-1 méthylthio-4 naphtalène	124	126	1,68	1,70
Naphtylène-disulfure-1,8	104	102	1,49	1,45
α bromo-naphtalène	103,5	102	1,58	1,56

di(méthylthio) -1,4, 1,5 et 1,8 naphtalènes sont pratiquement les mêmes, ce qui *confirme* toutes les conclusions de l'article précédent, déduites de l'examen de ces moments.

Partie expérimentale

I) *Préparation et purification des produits étudiés.*

Les échantillons de thiophénol et de thioanisol examinés nous ont été aimablement confiés par M. P. Rumpf ; ces corps particulièrement purs étaient destinés à des mesures physiques (spectre ultra-violet).

Le thiophénol, après deux distillations sous pression ordinaire (E_b = 169°) possédait les constantes physiques suivantes au moment de la mesure (à 20°) : $d_4 = 1{,}075_4$, $n_D = 1{,}5897$, $R_{MD} = 34{,}50$ cm³. A. I. Vogel [5] indique pour les mêmes constantes à 20° $d_4 = 1{,}0766$, $n_D = 1{,}5897_3$, $R_{MD} = 34{,}52$ cm³. M. J. Timmermans, dans son recueil de constantes [6], retient les valeurs suivantes : E_b = 169°5, $d_4^{25} = 1{,}0728$, $d_4^{23,2} = 1{,}0739$ (ce qui donne à 20°, $d_4 = 1{,}075_8$).

Le thioanisol a été également distillé deux fois, E_b = 187 - 8°, ses constantes physiques à 20° ont été trouvées égales à : $d_4 = 1{,}0560$, $n_D = 1{,}5868$, $R_{MD} = 39{,}45$ cm³. Van Hove [7] indique les valeurs, à 20° : $d_4 = 1{,}0576$ et Brand et Kranz [8] proposent $n_D^{20} = 1{,}5868_2$. Les constantes indiquées par Vogel ([5]p. 1829) sont par contre plus éloignées des nôtres : $d_4^{20} = 1{,}0594$ $n_D^{20} = 1{,}5874_3$.

Le para méthyl-thiophénol a été préparé par la méthode de E. Bourgeois [9]. Le produit brut, entraîné à la vapeur d'eau, est cristallisé plusieurs fois dans l'alcool pur puis convenablement séché. Cristaux blancs, F = 43° (non corr.) Litt. F = 42-43° [10].

Le para méthyl-thioanisol a été obtenu par méthylation du para méthyl-thiophénol par le sulfate diméthylique en solution alcaline. Le produit final a été purifié par plusieurs distillations sous vide poussé. Liquide incolore, Eb_{1mm} = 52-54°, $d_4^{20} = 1{,}0267$, $n_D^{20} = 1{,}5742$, $R_{MD} = 44{,}37$ cm³. K. Von Auwers et F. Arndt [11] indiquent $d_4^{16} = 1{,}030_2$, $n_D^{16} = 1{,}5753_7$.

Le thio-1 bromo-4 naphtalène a été préparé par la méthode de P. Friedlander, S. Karamessinis et V. Shenk [12], déjà citée dans la référence 1. Ce thiol a été purifié par dissolution dans de la soude diluée. On filtre, puis reprend par ClH, on fait cristalliser dans l'alcool dilué : F = 62°. W. Knapp [13] indique F = 55-56°.

L'oxyde de méthyle et tertiobutyle nous a été obligeamment confié par MM. R. Paul et S. Tchelitscheff. Nous l'avons redistillé deux fois sous pression réduite, puis séché sur sodium. La quantité de produit restante a été insuffisante pour déterminer la densité et l'indice de réfraction.

II) *Mesures physiques :*

Les moments électriques ont été déterminés en solution benzénique à 20° ± 0,05°, en utilisant la technique habituelle [14] légèrement perfectionnée. Le condensateur chimique utilisé est un modèle de Benoit et Fouquet [15].

Les erreurs absolues sur ε et d sont respectivement de 5.10^{-4} et $< 1.10^{-4}$.

Le benzène utilisé comme solvant est du benzène cryoscopique Prolabo purifié avec soin. Après deux distillations (Eb = 80°1) et deux cristallisations fractionnées, il est séché sur P_2O_5, de nouveau distillé et enfin séché sur sodium pendant plusieurs semaines. Sa densité à 20° est $d_4 = 0{,}8790$; Timmermans [6] cite dans son livre des valeurs de d à 20° comprises entre 0,8789 et 0,8791.

Les volumes spécifiques sont déterminés avec un pycnomètre, de 6 ml. Les constantes diélectriques sont référées à la valeur de ε_1 du benzène, indiquée par Mme Mouradorf [13] à 20° : $\varepsilon_1 = 2{,}2829$.

Les moments sont calculés par la formule :

$$\mu_{20°} = 0{,}01281\ (M_2\ p_{2\infty} - R_{MD})^{1/2}\ T,$$

où M, p, désignent respectivement la masse moléculaire et la polarisation spécifique. $p_{2\infty}$ est déterminée par la formule de Halverstadt et Kumler :

$$p_{2\infty} = 3\,\alpha\,v'_1/(\varepsilon'_1 + 2)^2 + (v'_1 + \beta)\,(\varepsilon'_1 - 1)\,(\varepsilon'_1 + 2)$$

dans laquelle α et β sont resp. les dérivées partielles de la constante diélectrique et du volume spécifique des solutions par rapport à la concentration massique w_2 du soluté. Les indices 1, 2 et 12 se rapportent respectivement au solvant, au soluté et aux solutions. Le calcul a été fait à partir des valeurs de ε'_1 et v'_1 extrapolées et non déterminées directement (ε_1 et v_1). Le terme R_{MD} est déduit, dans le cas des liquides des valeurs de n et d, et dans le cas des solides, calculé par une formule analogue à la précédente dans laquelle α a été remplacée par γ, dérivée partielle de n_{12}^2 par rapport à w_2. α est déduit de la partie linéaire de la fonction $\varepsilon(w_2)$, correspondant aux basses concentrations.

L'erreur sur le moment est déduite d'un examen attentif des erreurs sur α, β et γ, non reporté ici.

Thiophénol

w_2	ε_{12}	v_{12}
0	2,2829	1,1377
0,020358	2,3165	1,1327
0,038481	2,346	1,1290
0,054318	2,371	1,1259
0,067052	2,392	1,1232
0,080747	2,4152	1,1206

$\varepsilon'_1 = 2{,}283$ $v'_1 = 1{,}1377$
$\alpha = 1{,}64$ $-\beta = 0{,}2137$
$P_{2\infty} = 64{,}0$ $R_{MD} = 34{,}50$

$\mu = 1{,}19 \pm 0{,}01$ D.

p.méthyl-thiophénol

w_2	ε_{12}	v_{12}
0	2,2829	1,1377
0,02027	2,326	1,1338
0,03373	2,355	1,1315
0,03957	2,368	1,1302
0,04673	2,382	1,1289
0,04744	2,3834	1,1287

$\varepsilon'_1 = 2{,}283$ $v'_1 = 1{,}1376$
$\alpha = 2{,}12$ $-\beta^1 = 0{,}188$
$P_{2\infty} = 84{,}2$ $R_{MD} = 39{,}7$
$(\gamma = 0{,}2123)^1$

$\mu = 1{,}46 \pm 0{,}02$ D.

Thio-1 bromo-4 naphtalène

w_2	ε_{12}	v_{12}
0	2,283	1,1382[2]
0,01899	2,301	1,1280
0,02693	2,3085	1,1238
0,03366	2,3144	1,1205
0,03684	2,3174	1,1188
0,03892	2,319	1,1178

$\varepsilon'_1 = 2{,}283$ $v'_1 = 1{,}1382$
$\alpha = 0{,}925$ $-\beta = 0{,}526$
$P_{2\infty} = 85{,}1$ $R_{MD} = 61{,}55$
$(\gamma = 0{,}4086)$

$\mu = 1{,}06 \pm 0{,}02$ D.

Thioanisol

w_2	ε_{12}	v_{12}
(a)		
0	2,2829	1,1377
0,022385	(2,326)	1,1331
0,034959	2,352	1,1305
0,045274	2,371	1,1284
0,054279	2,389	1,1268
0,077713	2,4375	1,1224
(b)		
0,025946	2,3325	1,1322
0,033360	2,3475	1,1308
0,044305	(2,368)	1,1287
0,051393	2,383	1,1273
(c)		
0,027117	2,336	1,1322
0,031456	2,344	1,1312
0,041700	2,364	1,1291

$\varepsilon'_1 = 2{,}283$ $v'_1 = 1{,}1375$
$\alpha = 1{,}94$ $-\beta = 0{,}204$
$P_{2\infty} = 79{,}2$ $R_{MD} = 39{,}45$

$\mu = 1{,}38 + 0{,}02$ D.

p.méthyl-thioanisol

w_2	ε_{12}	v_{12}
0	2,2829	1,1376
0,02742	2,338	1,1331
0,03964	2,3645	1,1308
0,05038	2,386	1,1292
0,07543	2,4373	1,1248
0,08442	2,4554	1,1233

$\varepsilon'_1 = 2{,}283$ $v'_1 = 1{,}1375$
$\alpha = 2{,}04$ $-\beta = 0{,}1685$
$P_{2\infty} = 92{,}4$ $R_{MD} = 44{,}37$

$\mu = 1{,}52 + 0{,}02$ D.

Oxyde de méthyle et de tertiobutyle

w_2	ε_{12}	v_{12}
0	2,2829	1,1376
0,00897	2,296	1,1392
0,01263	2,3003	1,1398
0,01504	2,3024	1,1404

$\varepsilon'_1 = 2{,}283$ $v'_1 = 1{,}1376$
$\alpha = 1{,}40$ $-\beta = -0{,}185$
$P_{2\infty} = 58{,}1$ $R_{MD} = 27{,}03$
(R. Paul)

$\mu = 1{,}225 \pm 0{,}02$ D.

(1) On n'a pas inscrit les valeurs de n^2_{12} des solutions.

(2) Volumes spécifiques du solvant et des solutions mesurés avec un autre pycnomètre, ce qui n'influe pas sur la valeur finale de $P_{2\infty}$.

Déterminations antérieures.

Thiophénol : $\mu = 1{,}33$ D. (17).
Thioanisol : $\mu = 1{,}27$ D. (18).

Le moment de l'oxyde de méthyle et de tertiobutyle n'a pas été déterminé, mais il peut être comparé aux moments des oxydes non symétriques suivants : MeOPr, MeOnBu, EtOnBu, (*) resp. : 1,24, 1,25 et 1,16 D. (19).

Note sur l'association des thiols et des sulfures aromatiques en solution benzénique :

Dans la référence (1), nous avons noté la différence considérable, 0,16 D., entre le moment du thiophénol mesuré par Hunter et Partington (1,33 D.) et celui de l'α thionaphtol déterminé par nous-même. Cette différence pouvait être attribuée, semble-t-il, à quelque inégalité entre les degrés d'association intermoléculaire en solution benzénique. Mais une nouvelle mesure du moment du thiophénol a donné 1,18 D., valeur pratiquement égale à celle de l'α thionaphtol. Le moment élevé du thiophénol trouvé par les auteurs cités (17) peut être dû à quelque impureté ; les constantes physiques n et d diffèrent assez de celles indiquées par Timmermans (cf. aussi M. Kubo (20). D'autre part, nos courbes de variation de ε_{12} et p_2 en fonction de w_2 sont régulières et légèrement inclinées, aussi bien pour le thiophénol, l'α-thionaphtol que pour leurs dérivés méthylés, ce qui indique une non-association de ces molécules en solution benzénique. Par contre, l'étude des solutions benzéniques des thiols et des sulfures aliphatiques a conduit Walls et Smyth (21) à admettre quelque association moléculaire. Ceci indique quelque différence entre les degrés d'association des thiols et des sulfures aliphatiques et aromatiques. Stanford et Gordy (22) ont montré que le thiophénol est non associé, même à l'état liquide pur. Par contre, Bingham et Fornwalt (23) notent une légère association des thiols aliphatiques. Nos recherches confirment donc la non (ou la très faible) association des composés sulfurés aromatiques.

D'ailleurs, deux facteurs importants s'opposent à une association importante par liaison H des thiols : *a)* la faible électronégativité de S *b)* la faible polarité de la liaison S-H.

Discussion

I) *Détermination du moment mésomère du phénol, du thiophénol et de leurs dérivés méthylés.*

L'analyse présente du moment mésomère est essentiellement tirée d'un mémoire récent de l'un de nous (3).

Nous appellerons « moment mésomère », le moment dérivant de l'interaction électronique π par *effet mésomère* entre le substituant et le cycle aromatique (3).

Nous désignerons par « moment primaire » d'une molécule telle que PhSH par exemple, le moment σ total ; celui-ci comprend les moments des liaisons polaires C_{Ar}-S, H-S et H-C, les moments induits et les dipôles cités sur le reste de la molécule (ceux-ci sont calculés par les formules de Frank (24)), et ceux résultant d'un déplacement des électrons σ sous l'influence de la différence d'électronégativité entre le substituant et le cycle aromatique (effet inductif de Lewis et Lucas) (25).

(*) Me : méthyle, Et : éthyle, Pr : propyle, nBu : butyle normal

Nous appellerons maintenant « moment π », le moment total dérivant de la délocalisation des électrons π du substituant et du cycle ; celui-ci comprend deux termes distincts (mais non indépendants) : *a)* le moment mésomère proprement dit dû à quelque migration de la paire $3\,p_z^2$ de S vers le cycle ; *b)* celui résultant de quelque réorganisation du système d'électrons π du cycle sous l'influence de la polarité du groupe C-subst ([26]), qui modifie l'intégrale coulombienne du carbone adjacent au substituant.

Pour obtenir le moment mésomère il faudrait faire la différence géométrique entre le moment expérimental du composé aromatique et le moment d'un composé hypothétique dans lequel le substituant ne se conjuguerait pas avec le cycle, *i-e* dans lequel il n'y aurait pas de moment mésomère. Dans le cas d'un substituant angulaire on peut prendre pour le composé hypothétique un dérivé encombré autour de la fonction extracyclique (dérivé du mésitylène par exemple) ([3]). Cette assimilation est légitime puisque COULSON et de HEER ([27]) ont montré récemment que le moment mésomère dépend peu de l'effet inductif non classique décrit en *b)* sur le cycle.

Dans ce travail nous avons simplement assimilé le composé hypothétique à celui d'un dérivé aliphatique convenable : nous avons adopté pour ce dernier, pour les dérivés oxygénés, phénol et anisol, l'alcool tertiobutylique et l'oxyde de méthyle et de tertiobutyle, respectivement, et pour les dérivés sulfurés, thiophénol et thioanisol, le butyl-mercaptan et le sulfure d'amyle. Pour ces derniers, le choix du dérivé aliphatique est considérablement simplifié puisque les moments des mercaptans et des sulfures aliphatiques sont pratiquement indépendants de la nature des radicaux liés au soufre ([17], [21]).

Pour l'homogénéité des notations nous désignerons toujours par α l'angle que fait le moment total du composé aliphatique avec l'axe R-X (orienté de R vers X) et par θ, celui que fait le moment du composé aromatique avec l'axe *pp'* (1-4) du cycle benzénique. L'angle α est déduit, des moments des composés aliphatiques RXH, R_2X, $RXCH_3$ et des moments de liaison OH et SH. L'angle des liaisons issues de l'oxygène est pris égal à 105° pour les alcools et à 110° pour les éthers, celui relatif au soufre est pris égal à 105° pour les mercaptans et à 110° pour les thio-éthers. cf. Bibl. réf. ([1]). L'angle θ est tiré des moments des dérivés aromatiques et de leurs dérivés méthylés en para. Le tableau III rassemble les résultats (dans la dernière colonne on a inscrit les éléments du calcul de α et de θ).

Dans le tableau III, on peut confondre pour les dérivés sulfurés, le moment mésomère et le moment π car le moment résultant de l'effet inductif non classique du substituant sur le cycle est négligeable,

TABLEAU III

Composé	α ou θ	μ_π	Observations
Alcool tertiobutylique : μ = 1,7 D.	70°	—	$\mu\ H_2O$ = 1,84 D. $\widehat{HOH}$ = 105°, $\mu\ R_2O$ = 1,28 D.
Oxyde de méthyle et de tertiobutyle : μ = 1,23 D.	55°	—	$\hat{O}$ = 120°[1]
Butyl-mercaptan : μ = 1,48 D. ([21])	33°	—	
Sulfure de di-amyle μ = 1,58 D. ([21])	55°	—	μHS = 0,83 D.
Phénol : μ = 1,6 D.	(90°)[2]	0,6 D.	
Anisol : μ = 1,28 D.	104°	0,8 D.	
Thiophénol : μ = 1,18 D	46°	0,44 D.	μtoluène : 0,35 D.
Thioanisol : μ = 1,38 D	72°	0,44 D.	

(1) On a pris $\hat{O}$ = 120° et non 110° car l'angle de l'oxygène est probablement égal à cette valeur dans l'anisol (cf. MAXWELL, HENDRICKS et MOSELEY, *J. Chem. Physics*, 1935, **3**, 699).

(2) Déduit des données de H. L. DONLE et K. A. GEHRKENS (*Z. phys. Chem.*, 1931, B, **18**, 316).

l'électronégativité du soufre étant égale sinon légèrement inférieure à celle d'un carbone aromatique ([28]). Pour les dérivés oxygénés au contraire, le moment mésomère est certainement supérieur à la valeur indiquée pour le moment π.

II) *Critique du procédé utilisé pour obtenir les moments* π.

Le procédé employé est critiquable puisque nous avons assimilé le moment primaire du dérivé aromatique à celui d'un dérivé aliphatique, ce qui revient à négliger certains facteurs : 1) différence entre les moments σ des liaisons C-X, suivant que le carbone C est tétraédrique ou aromatique ([28]) (*). 2) Influence de la charge π acquise par l'hétératome du fait de sa conjugaison avec le cycle, sur le moment de la liaison C-X. 3) Induction par le dipôle C- subst. sur les électrons π du phényle.

L'influence exacte du facteur 1) sur le moment de liaison est inconnue, probablement assez faible et en partie compensée par celle du facteur 2). En tenant compte du facteur 3) les moments mésomères sont augmentés de 0,25 D. environ.

On peut se demander maintenant si les différences entre les moments des dérivés aromatiques et aliphatiques, d'une part, et entre les angles α et θ,

(*) D'autre part, le moment de C-H dépend peu de l'état d'hybridation du carbone ([29]).

d'autre part, ne seraient pas dues dans le cas des dérivés sulfurés au fait que l'on a ignoré le facteur (1) susceptible d'altérer le moment σ de la liaison C-S. Il suffirait que le facteur 1) diminuât le moment de C-S de 0,5-0,7 D. pour expliquer les différences considérées plus haut.

Cette valeur du moment σ de C_{Ar}-S (0,9D.) ramènerait le moment mésomère de PhSH et de PhSM*e* à 0. Ceci est très peu probable : en effet l'interaction entre les électrons π du substituant et ceux du cycle se traduit naturellement par un moment mésomère, lequel ne peut être « masqué » dans le cas des dérivés sulfurés par le moment résultant de l'effet inductif non classique du substituant sur le cycle. Par ailleurs la contribution des schémas à décet est certainement très inférieure à celle des schémas à S positif dicovalent (voir article II) ; or on a de fortes raisons de penser qu'une telle interaction existe : *a)* l'amplitude moyenne d'oscillation des dipôles CH_3S dans le di(méthylthio) -1,5 naphtalène est inférieure au demi-dièdre stériquement permis ; 2) le thiophénol est plus acide que les mercaptans aliphatiques... (cf. art. II).

Remarque. — Dans l'analyse précédente du moment d'une molécule aromatique telle que PhSH, par exemple, nous avons omis un facteur ; on a supposé implicitement que la paire libre de S occupe une orbitale p_z pure. Or l'angle du S dans le thiophénol est probablement supérieur à 90°, ce qui est un signe en faveur d'une hybridation du soufre.

Si l'on supposait une hybridation, sp_3 pour fixer les idées, une part importante du moment de C-S serait dû aux moments de paire sp_3. Dans les dérivés aliphatiques la résultante de ces moments de paire serait dans le plan C S C par symétrie. Dans le dérivé aromatique, une des paires migre (l'une ou l'autre indifféremment car l'hybridation sp_3 leur confère un rôle symétrique) avec pour conséquence une réduction des moments de paire [30] et parallèlement une diminution du moment de C-S. Ce mécanisme requiert l'effet mésomère, mais il réduit d'autant l'ampleur que l'on attribuerait à ce dernier en ignorant cette réduction du moment de paire.

A partir des moments de PhS = 1 D. (1,4 — 0,4), de H-S = 0,8 D. et de CH_3S = 1,4 D. on peut estimer les angles du S dans le thiophénol et dans le thioanisol : on trouve respectivement 106° et 111°.

A partir des moments du thiophénol et de PhS on peut déduire le moment de H-S : 0,8 D. à peu près égal à celui tiré du moment de SH_2, 1,18 D. [31] et de $\widehat{S}$ = 92°. La valeur de 1,3 D. prévue antérieurement [1], et qui était identique à celle indiquée par SCHNEIDER [32] n'est donc pas confirmée.

III) *Comparaison entre les moments mésomères des composés sulfurés aromatiques.*

Le moment mésomère du sulfure de phényle Ph_2S est de 0,14 D., soit 0,1 D. suivant chaque direction PhS [1]. Il est donc considérablement inférieur aux moments mésomères du thiophénol et du thioanisol. Ceci peut s'expliquer : *a)* par l'absence de planéité de la molécule Ph_2S [33] ; *b)* par un accroissement de l'électronégativité du S résultant de l'apparition d'une charge π positive résultant de la conjugaison de S avec les phényles. Par suite du mécanisme *b)* on doit s'attendre à une réduction du moment mésomère de Ph_2X par rapport à celui de PhXR d'autant plus sensible que ce dernier sera plus grand, ce qui est vérifié par l'expérience. La différence des moments de l'oxyde de phényle, (1,16 D.) et de l'oxyde d'alcoyle (1,28 D.) indique un moment π de 0,3 D. seulement dans l'oxyde de phényle. Cf. note p. 393.

Le moment du sulfure de vinyle n'est que de 1,20 D., inférieur donc de 0,4 D. au moment d'un sulfure aliphatique [34].

Le moment mésomère des dérivés sulfurés en α du naphtalène paraît du même ordre de grandeur que ceux des dérivés correspondant du benzène. En effet les angles θ que font les moments de ces premiers avec l'axe *pp'* du cycle substitué sont de 71° et 42° dans l'α thionaphtol et l'α (méthylthio)naphtalène respectivement. Pour les dérivés benzéniques on a trouvé pour les mêmes angles 72° et 46°. Un calcul plus complet de l'angle θ dans les dérivés napthaléniques tenant compte de l'induction dans le cycle non substitué, de la non-axialité du moment de l'α bromonaphtalène... conduirait à des angles supérieurs de 1 à 2° aux valeurs données. Ceci indique que le degré de migration de la paire de S est sensiblement le même dans les dérivés benzéniques et naphtaléniques (*). La direction du moment mésomère dans les dérivés naphtaléniques indique que la paire migre *très peu* vers le cycle non substitué du naphtalène.

L'étude des rigidités torsionnelles des liaisons C_{Ar}-S [1] indique une faible interaction π entre le substituant et le cycle dans les di(méthylthiol)-1,4 et 1,5 naphtalènes, nettement plus faible dans le premier de ces dérivés. Pour expliquer cette réduction mutuelle de la liaison π entre S et le cycle quand les substituants sont en 1,4, nous suggérons le mécanisme suivant : la conjugaison entre chacun des soufres et le cycle tend à charger négativement celui-ci, et en particulier le carbone situé en para ; ce dernier voit par suite son affinité pour les électrons diminuer, ce qui réduit la conjugaison entre l'autre

(*) La grandeur du moment mésomère est essentiellement fixée ici par la valeur de α — θ.

soufre et le cycle et inversement. Ce mécanisme explique bien pourquoi la réduction mutuelle de liaison π est plus grande quand les substituants sont fixes en 1,4 que, lorsqu'ils sont fixés en 1,5, puisque le carbone 4 possède une charge négative beaucoup plus grande que celle du carbone 5 (cf. plus haut). La réduction de liaison π dans les dérivés *p*.disubstitués doit être d'autant plus grande que le moment mésomère de chacun des groupements XC_6H_4 est plus grand. La réduction mutuelle de liaison π entrs le substituant et le cycle est de fait beaucoup plue grande quand on passe du diméthoxy 1,5 naphtalène au diméthoxy-1,4 naphtalène que lorsque l'on passe du dérivé sulfuré en 1,5 au dérivé sulfuré en 1,4([1]).

La méthode des orbitales moléculaires (L.C.A.O.) indique une charge positive π sur l'oxygène plus faible dans l'hydroquinone que dans le phénol, et ceci en attribuant pourtant la même intégrale coulombienne à l'oxygène et au carbone adjacent et la même intégrale d'échange β_{C-O} dans les deux cas ([35]). Mais, d'une part, la méthode L.C.A.O. est trop approchée pour que l'on puisse en tirer une indication précise et, d'autre part, l'ampleur de l'effet observé expérimentalement est très supérieure à celle prévue par la théorie.

Si l'on se réfère à la valeur de la différence 1,4 D. entre les moments du tétra-hydrothiophène et du thiophène, il semble que le thiophène possède un moment mésomère de 1,4 D. sensiblement plus grand donc que ceux du thiophénol et du thioanisol et ceci, malgré une plus faible longueur du dipôle de transfert.

H. C. Longuet-Higgins ([36]) interprète différemment la différence entre les moments du thiophène et du dérivé aliphatique correspondant : il admet que chacun des électrons de la paire libre de S dans le thiophène occupe une orbitale hydridée pd^2 particulière, φ_f ou φ_g, dont l'axe est suivant la liaison C-S. L'atome de soufre possédant une telle structure est équivalent à un groupe vinylique. Par suite la configuration électronique du thiophène est selon Longuet-Higgins identique à celle du benzène ; elle ne possède pas de moment mésomère appréciable, — CH = CH — et $\ddot{S}$ ayant sensiblement le même potentiel d'ionisation, mais possède par contre un moment d'hybridation de paire dirigé de S vers le cycle assez grand pour rendre compte de la différence entre les moments du tétra-hydrothiophène et du thiophène.

Si l'on veut maintenant étendre l'hypothèse de Longuet-Higgins concernant la structure du thiophène à d'autres dérivés sulfurés, on doit d'abord noter que les structures de type « thiophénique » (T) ne seraient stables que si l'augmentation d'énergie de l'atome de soufre consécutive au mode d'hybridation pd^2 (cf. Pauling, [37], p. 86) était compensée par le gain d'énergie acquis par la molécule totale par suite de l'interaction plus grande entre les orbitales pd^2 de S et les orbitales $2\,p_z$ des groupes adjacents qu'entre les orbitales $3p_z^2$ de S et $2p_z$ des groupes adjacents. Il est donc à peu près sûr que les sulfures aliphatiques n'ont pas une structure de type « thiophénique ». Pour les thiols et les sulfures semi-aromatiques (PhSH, par exemple), l'hypothèse d'une telle structure est inutile puisque les différences entre les moments de ces composés et ceux des dérivés aliphatiques correspondants sont très inférieures à la valeur du moment de paire hybridée 3 $(pd^2)^2 = 3\varphi_f^2$. Une telle hypothèse conduirait également à un ordre de liaison mobile important de la liaison C-S, ce qui est contredit par la très faible rigidité torsionnelle de cette liaison ([1]).

L'hypothèse d'une structure de type thiophénique (T) dans des composés tels que le sulfure de vinyle et le sulfure de phényle, est également à rejeter car la faible différence entre les moments de ces composés et des dérivés aliphatiques correspondants infirme ici encore une telle structure.

Selon une communication privée de Longuet-Higgins à l'un de nous, un angle de S supérieur à 90° dans des composés contenant le groupement CH = CH — $\ddot{S}$ — CH = CH — est une condition favorable à l'établissement d'une structure de type thiophénique : en effet, pour un angle de S de 90° le recouvrement entre l'orbitale 3 $(p_z)^2$ de S et les orbitales 2 p_z des groupes adjacents est particulièrement important ; ce recouvrement est naturellement moindre quand l'angle dépasse 90° (110°, par exemple) (*) tandis que le recouvrement entre les orbitales pd^2, dirigées approximativement suivant les liaisons C-S, et les orbitales $2p_z$ des groupes adjacents est toujours aussi important. En fait, les seuls cas où une structure de type thiophénique paraît nécessaire sont ceux précisément où l'angle de S est de 90° [thiophène, thiophtène, naphtylène-disulfure-1,8]. Ceci ne retire pourtant rien à l'argumentation de Longuet-Higgins, la grandeur des angles intervalenciels dépendant surtout de facteurs stériques ou encore de types d'hybridation faisant intervenir des orbitales *s* (pour renforcer les liaisons σ partant de l'atome central).

Après cette discussion sur quelques moments mésomères, le problème posé par le bas moment du naphtylène disulfure-1,8 doit être de nouveau examiné.

(*) Car, dans ce cas, l'orbitale occupée par la paire de S ne peut plus être considérée comme p_z pure, et acquiert un certain caractère S.

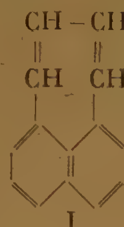
IV. *Analyse du moment du naphtylène-disulfure*-1,8. (μ = 1,45 D.).

Le moment σ de cette molécule peut être estimé à 2,8 D., et en tenant compte des moments induits par chacun des dipôles μ C-S dans l'autre phényle et dans l'autre soufre, à 2,6 D. [1]. Il est fort probable que le moment mésomère de ce composé soit égal au double dumoment mésomère de l'α (méthylthio)naphtalène. On prévoit donc sur ces bases pour le moment total de ce composé une valeur maximum de 1,8 D. (*). D'autre part, les deux atomes de soufre étant situés sur deux carbones en méta l'un de l'autre, il n'y a pas de réduction mutuelle de liaison π entre chacun des atomes de soufre et le cycle naphtalénique (cf. paragraphe III). Pour expliquer la différence entre le moment expérimental, 1,45 D., et celui calculé, 1,8 D. deux explications sont également possibles :

a) On sait que la liaison S-CH_3 dans l'α(méthylthio)naphtalène effectue de larges oscillations de torsion ($\beta \sim 90°$) [1] autour de la liaison C_{Ar}-S. Les moments des configurations définies au cours de cette oscillation ne sont pas les mêmes car le moment mésomère dépend de l'angle de torsion de la liaison C_{Ar}-S [2], et il est aisé de voir que plus la liaison S-CH_3 est éjectée hors du plan du cycle plus le moment total est grand. La flexibilité thermique tend donc à accroître le moment de la molécule, et, par suite, à indiquer un moment mésomère (moyen) inférieur à celui correspondant à la configuration coplanaire rigide. Or cette configuration est précisément stabilisée dans le naphtylène-disulfure -1,8 indéformable. Il suffit d'admettre que le moment mésomère du groupement $\alpha C_{10}H_7S$ stabilisé dépasse de 0,15 D. le moment mésomère expérimental (« moyen ») de l'α(méthylthio)naphtalène pour que le moment du naphtylène disulfure-1,8 soit expliqué ; ce qui n'est pas impossible.

(*) Nous proposions dans la référence 1 une valeur de 2,4 D, calculée à partir du moment du groupement Ph-S tiré du moment de sulfure de phényle. Le calcul actuel est plus légitime.

b) Nous proposions dans l'article précédent [1] pour ce composé une structure de type thiophénique (T) dans laquelle chaque atome de soufre posséderait l'hybridation pd^2 de LONGUET-HIGGINS. Cette structure serait du point de vue de la conjugaison identique à l'hydrocarbure non alternant I.



Le moment prévu pour cette structure serait très bas car au moment σ s'opposerait un moment d'hybridation, $\mu_s\sqrt{2}$, et un moment de non alternance voisin de celui du pléiadiene I (le sens de ce dernier moment est bien tel que nous l'avions prévu antérieurement) [38]. Le moment total calculé serait inférieur à 1,2 D., en adoptant pour μ_S la valeur 1 D. [36].

Nous pensons actuellement que la structure électronique du naphtylène-disulfure-1,8 décrite en *a)* est en meilleur accord avec le moment électrique. La structure aux rayons X de ce composé, entreprise actuellement par J. TOUSSAINT permettra sans doute de résoudre le problème de la structure de ce composé car le modèle *a)* indiquerait une liaison S-S normale et le modèle *b)*, une liaison S-S particulièrement courte.

V. *Stéréochimie des dérivés sulfurés en* 1,8 *du naphtalène.*

Dans l'article précédent [1] nous avons proposé pour le di(méthylthio)-1,8 naphtalène une structure

TABLEAU IV

Modèle moléculaire	μ calculé (1) (dithio-1,8-naphtalène) I	μ calculé (1) (di (méthylthio) 1,8 napthalène) II	μ (1) expérimental I	μ (1) expérimental II
a) Structure plane rigide trans	1,65	0,82	1,76	1,82
b) Axes C_{Ar}—S dans le plan du cycle et rotation complète et libre des liaisons CH_3—S	2,04	1,88		
c) Axes C_{Ar} — S dans le plan du cycle et oscillation de torsion des liaisons CH_3 — S d'amplitude 90° à partir de la configuration d'équilibre trans	1,89	1,55		
d) Axes C_{Ar} — S déviés de leur position normale et rotation complète des liaisons CH_3S :				
1) Angles des axes 2τ = 80°......	1,75	1,80		
2) Angles des axes 2τ = 40°......	1,96	1,87		

(1) Les moments sont exprimés en DEBYE.

dans laquelle les liaisons C_{Ar}-S seraient éjectées de part et d'autre du plan du cycle de façon permanente et les liaisons CH_3S effectueraient des rotations quasi-complètes, et à peu près libres, autour des axes C_{Ar}-S. Le tableau IV réunit les résultats sur les moments calculés en adoptant divers modèles de molécule.

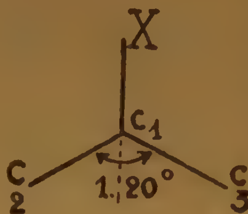
Le modèle *a)* est à exclure en raison de son faible moment, d'une part, et, d'autre part, en raison de la faible rigidité des structures voisines des dérivés substitués en 1,4 et 1,5 [1].

Le modèle *b)* est également à exclure pour des raisons stériques car un S empêche la liaison entre le méthyle (ou l'hydrogène) et l'autre soufre de s'approcher de plus de 90° du plan du cycle.

Les modèles *c)* ont des moments nettement différents des moments expérimentaux. Ces modèles présentent également une forte tension interne par suite du profond recouvrement des sphères de VAN DER WAALS des atomes de soufre (1,27 Å).

Les modèles décrits en *d)* ont un moment pratiquement égal au moment expérimental. L'angle entre les axes défléchis, $2\tau = 80°$, est estimé d'après les modèles mécaniques (NACHFOLGER, LEYBOLD, KÖLN) et correspond au contact des sphères d'action des soufres. La distance entre les deux iodes le di-iodo-1,8 naphtalène est inférieure, d'après DE LASZLO, au double rayon de VAN DER WAALS de I (Bibl. 1). Il est possible d'ailleurs que cette valeur attribuée à l'angle 2τ soit bien supérieure à la réalité. Il faut se méfier en effet des indications données par le recoupement des sphères d'action ; la déformation moléculaire résultant de l'énergie stérique est probablement très différente selon le type de déformation envisagé et l'énergie qu'il requiert. On observe par exemple des agrandissements des angles de liaison bien inférieurs à ceux indiqués par le contact de VAN DER WAALS. BASTIANSEN et HASSEL [39] ont montré que l'éjection hors du plan des liaisons C-Br dans l'orthodibromobenzène n'était que de 18°. Une étude récente, par les moments électriques, des ditertiobutyl-2,5 di-chloro et di-bromo benzènes n'a pas révélé d'éjection des liaisons C-Hal [40], appréciable ($\tau < 10°$). Pour un angle 2τ égal à 40° les moments calculés en *d)* sont respectivement de 1,96 et 1,87 D. pour le dithio-1,8 et le di(méthylthio)-1,8 naphtalènes, en désaccord avec les moments expérimentaux.

Il n'est pas possible de préciser le mode exact de la déformation permanente de la partie $C_2C_1SC_{10}C_8$-SC_7, conduisant à l'angle 2τ entre les axes CS. Divers types de déformation ont déjà été envisagés (cf. [41]) : ceux qui s'accompagnent d'un pliage des cycles sont moins probables en raison de l'énergie requise pour ce type de déformation. Maintenant, on peut hésiter entre : 1°) une déflexion latérale des liaisons C-S dans le plan du cycle non déformé et 2°) une éjection perpendiculaire hors du plan du cycle de ces liaisons. Si l'on admet que le mode de déformation le plus probable est celui qui s'accompagne d'une variation des angles intervalenciels minimum (cette variation nécessitant une énergie considérable) la déformation avec éjection perpendiculaire est alors plus facile. Un calcul simple montre que, dans le système figuré ci-contre, une éjection de C-X dans le plan perpendiculaire au plan 1, 2, 3 de 30° modifie l'angle C_2C_1X seulement de 4°, tandis qu'une déflexion latérale égale modifierait cet angle de 30°.



La différence entre les susceptibilités diamagnétiques de ces composés, expérimentales et calculées par la systématique de PASCAL révisée, est en faveur d'une faible éjection des liaisons C-S [42].

Pour des raisons stériques évidentes la rotation complète des liaisons mobiles autour des axes C-S dépend de l'angle 2τ. Pour $2\tau = 40°$, la région angulaire permise à l'oscillation des liaisons atteint $3\pi/2$ rad. Les moments calculés sur ces bases sont voisins des moments expérimentaux.

Ces oscillations sont peu gênées car l'énergie résultant de l'interaction entre le soufre et le cycle est petite et peut-être réduite par suite de l'éjection hors du plan de C – S [1]. Dans l'article [1] nous avions également considéré une mésomérie avec des schémas résultant de l'interaction entre les orbitales $2p_z$ et $3d$ des soufres voisins. Il est peu probable que ce type d'interaction gêne les oscillations en raison : *a)* de sa faiblesse et *b)* du fait que l'interaction impliquant la participation des orbitales *d* ne nécessite pas forcément une structure géométrique déterminée [43]. Autrement dit l'hypothèse d'un mélange équiparti d'isomères non plans rigides dans lesquels une liaison SCH_3 ou SH serait dans le plan C_{Ar}-S..S. est à rejeter. De plus, pour le dérivé 1, des liaisons H intramoléculaires gêneraient sans doute la rotation. Pour préciser la grandeur des potentiels (stériques ou autres) gênant les rotations nous nous proposons d'étudier les moments de I et de II en fonction de la température.

Notons dès maintenant que les champs électriques agissant sur chacun des dipôles μ CH_3S crées par μ CH_3S et μ C S sont à peu près opposés

Nous tenons à remercier M. P. RUMPF et MM. R. PAUL et S. TSCHELITCHEFF pour nous avoir confié certains échantillons de leurs collections.

La bibliographie de cet article est reportée à la fin de l'article suivant.

A. MANGINI et R. PASSERINI (*J. Chem. Soc.*, London, **1952**, p. 1168), se basant sur la similitude des spectres d'absorption ultra-violette du thioanisol et du sulfure de phényle, proposent pour ce dernier une structure dans laquelle le soufre se conjugue avec un seul des cycles (avec l'un ou l'autre alternativement). Il en résulte qu'un des cycles serait perpendiculaire à l'axe de l'orbitale 3 p^2_z, l'autre contenant cet axe. Le moment calculé pour une telle structure est la résultante du moment expérimental de Ph-S (1,0 D.) et du moment σ de Ph-S (1,4 D.). On trouve ainsi 1,5 D. ; le moment expérimental est de 1,50 D. De même, le moment expérimental de Ph_2O est en accord avec une structure de ce type (μcalc. 1,1 D. ; μexp. 1,16 D.). Pour de telles structures, on doit s'attendre à ce que les distances interatomiques $Ph_{(1)}$-X et $Ph_{(2)}$-X soient différentes, ce qui n'est pas vérifié pour la molécule bloquée dans le cristal (33) (53). Mais il est possible qu'en phase diluée, les molécules libres de Ph_2O et de Ph_2S possèdent la structure proposée par MANGINI et PASSERINI. Le moment électrique ne contredit pas cette hypothèse bien qu'il puisse être interprété autrement de façon raisonnable (cf. le texte). Voir H. LUMBROSO et P. RUMPF, *Bull. Soc. Chim.*, France, 1951, **18**, 628 et 71 D.

II. - SUR LES FACTEURS DÉTERMINANT LA GRANDEUR DE LA CONJUGAISON ENTRE LE SOUFRE ET LES CYCLES AROMATIQUES

par HENRI LUMBROSO
(Laboratoire de Chimie Générale à la Sorbonne)

Manuscrit reçu le 3-4-52

SOMMAIRE

L'ordre expérimental des moments mésomères de l'anisol et du thioanisol est le suivant : $\mu_{mes.\ anisol} > \mu_{mes.\ thioanisol}$; il ne peut être expliqué aisément dans la méthode dite de mésomérie. La méthode des orbitales moléculaires rend compte de l'ordre expérimental à condition d'admettre que l'intégrale d'échange entre le soufre et le cycle est considérablement inférieure à celle entre l'oxygène et le cycle. On relie qualitativement cette intégrale d'échange 1/ à la distance interatomique, 2/ à l'allure de la fonction p_z. Corrélation des phénomènes dus à la résonance.

Dans l'article précédent, nous avons calculé les moments mésomères du phénol, de l'anisol et des dérivés sulfurés correspondants. Nous ajoutons, dans le présent article, le moment mésomère de l'iodobenzène. Ces moments sont inscrits dans le tableau I.

TABLEAU I

	moment π (D.)[1]	mom. mésom. (D.)[1]
Phénol	0,6	> 0,6
Anisol	0,8	> 0,8
Thiophénol	0,4	0,4
Thioanisol	0,4	0,4
Iodobenzène	0,7	0,7

(1) Pour la définition du moment π et du moment mésomère, cf. l'article précédent.

Le moment π et le moment mésomère sont égaux quand le substituant a sensiblement la même électronégativité que le carbone aromatique.

On sait que le moment mésomère donne une indication sur la grandeur de la conjugaison d'un substituant avec le cycle à travers une liaison « simple ». En effet, ce type de conjugaison se traduit dans la méthode dite de mésomérie par la contribution de schémas du type de celui représenté sur la figure 1 (pour les substituants répulsifs) : à longueur de dipôle de transfert sensiblement égale, le moment mésomère est d'autant plus grand que la contribution de ces schémas est plus grande. Dans la méthode des orbitales moléculaires, la conjugaison entre le substituant et le cycle se traduit par le fait que l'orbitale du substituant forme une orbitale moléculaire avec l'orbitale du cycle. Une conjugaison importante s'accompagne d'un grand ordre de liaison mobile de la liaison C-Subst. ; celui-ci est d'autant plus grand qu'une fraction plus notable de la paire participe à la formation de la liaison π entre le substituant et le cycle. Plus cette fraction est grande, plus grande est, parallèlement, la charge π δ^+ de l'hétéro-atome et par suite, plus grand également est le moment mésomère (à longueur de dipôle de transfert sensiblement égale).

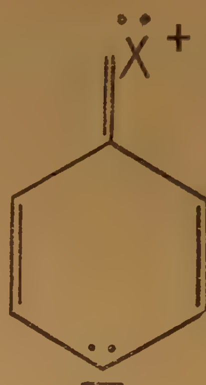


Fig. 1.

Les facteurs déterminant la grandeur de la conjugaison entre un substituant répulsif et le cycle sont les suivants [cf. par exemple (3)], dans la méthode de mésomérie :

a) l'électronégativité du substituant qui fixe la tendance du substituant à acquérir une charge positive ;

b) un facteur type de liaison qui mesure la tendance de l'hétéro-atome à accroître sa covalence ;

c) l'électronégativité du carbone adjacent au substituant.

Les facteurs *a)* et *b)* sont particulièrement « favorables » pour les dérivés sulfurés et iodés, les électronégativités de S et de I étant égales à celles du carbone (44) d'une part, et d'autre part, le soufre et l'iode donnant facilement des liaisons de coordinence (*). Par contre, ces facteurs sont défavorables pour les dérivés oxygénés : électronégativité de

(*) Selon MOFFITT (45), les liaisons SO dans les sulfones seraient des liaisons doubles, l'atome de S utilisant une orbitale 3*d*.

l'oxygène, + 1,0 (référée à celle du carbone prise égale à 0). On ne connaît que quelques composés de coordinence de l'oxygène (ozone, forme isomère de l'eau oxygénée). L'expérience indique au contraire un grand moment mésomère pour les dérivés oxygénés et un faible pour les dérivés sulfurés. Pour ces derniers REMICK [25] a suggéré que le soufre ne pouvait accroître facilement sa covalence par suite de sa grosseur. Mais nous donnerons plus loin une explication du faible moment mésomère des dérivés sulfurés qui nous paraît plus satisfaisante.

La méthode de mésomérie indique donc un ordre des moments mésomères inverse de l'ordre expérimental.

On peut se demander maintenant si le faible moment mésomère des dérivés sulfurés ne serait pas dû à la contribution de schémas à décet. Ceci est très peu probable pour les raisons suivantes :

1) ces schémas ont une énergie très supérieure à celle des schémas à soufre positif dicovalent ;

2) selon une hypothèse de FEHNEL et CARMAK [43] l'interaction mésomère se traduisant par la contribution de schémas à décet ne requerrait pas la coplanéité du substituant et du cycle. Par suite, la gêne à l'oscillation des dipôles CH_3S observée [1] serait due principalement au type d'interaction impliquant la contribution de schémas à soufre positif dicovalent (fig. 1). Comme cette interaction est faible, le moment mésomère correspondant est également faible. Or le moment mésomère expérimental, qui est dû probablement à ces deux types d'interaction est petit, donc le moment correspondant à la seule contribution des schémas à décet est encore considérablement plus faible. Le spectre ultraviolet paraît indiquer également que cette contribution est faible [43].

Dans la méthode des orbitales moléculaires la grandeur de la conjugaison entre un substituant et un cycle dépend de la valeur des intégrales classiques α et β, respectivement intégrale coulombienne du substituant et intégrale de résonance (ou d'échange) entre le substituant et le cycle. L'auteur de cet article a montré récemment l'importance très grande que peut prendre le facteur β sur la grandeur de la conjugaison entre un substituant et le cycle [3]. Il a montré également, sur des exemples précis, que la grandeur de l'intégrale β peut compenser largement l'influence d'un petit α. Connaissant l'ordre des α, à partir des moments mésomères (en supposant à peu près la même longueur du dipôle de transfert) on peut déduire l'ordre des valeurs de β. Ainsi, puisque le moment mésomère des dérivés sulfurés benzéniques est très inférieur à celui des dérivés correspondants, et que l'ordre des α est $\alpha_S < \alpha_O$ on déduit : $\beta_{C-S} < \beta_{C-O}$. Le spectre ultraviolet du thiophénol comparé à celui de l'aniline indique, selon MATSEN [46] que la valeur de β entre le soufre et le cycle est plus petite que celle entre l'azote et le cycle.

Si l'on négligeait l'influence de la valeur de β dans les dérivés sulfurés, on prévoirait une forte interaction entre le soufre et le cycle tout-à-fait contraire aux données tirées de l'expérience. Les prévisions de PAULING et WHELAND [26] et de SKLAR [54] qui négligeaient ce facteur ne sont donc pas du tout vérifiées.

C. SANDORFY [47] a étudié systématiquement les propriétés du système $C_6H_5\ddot{R}$, où $\ddot{R}$ est un substituant possédant une paire d'électrons π, en faisant varier successivement l'intégrale coulombienne du substituant et l'intégrale d'échange entre le substituant et le cycle. L'influence de β sur les diagrammes moléculaires est très nette. COULSON et DE HEER [27] ont établi récemment des formules approchées reliant certaines propriétés dues à la conjugaison du substituant avec le cycle et α et β. L'importance du facteur β sur le moment mésomère est également manifeste dans leur travail (Méthode O. M.).

Les moments π calculés sur les diagrammes de charges de SANDORFY sont respectivement pour le phénol, le thiophénol et l'iodobenzène, de 1,1, 1,67, et 0,7 D. Le désaccord est très net en ce qui concerne le thiophénol. SANDORFY prend pour les intégrales coulombiennes des substituants les valeurs déduites des électronégativités de DAUDEL et BELLUGUE [48], soit pour 0 et S respectivement + 1,8 et — 0,08 ($\alpha_c = 0$) et pour les intégrales d'échange entre l'oxygène et le cycle, d'une part, et entre le soufre et le cycle, d'autre part, des valeurs égales à $(l_{c-x}/l_{c-c})^{1/4}$ soit, respectivement, 0,88 et 0,35. (Ces valeurs sont exprimées en unités égales à l'intégrale d'échange entre deux carbones benzéniques non substitués). SANDORFY affecte au carbone adjacent au substituant une intégrale coulombienne = à 0,1 α. Puisque le phénol, ou mieux l'anisol, donne un bon résultat avec les valeurs de α et β citées plus haut, et que l'intégrale coulombienne de S est certainement très inférieure à celle de 0, et voisine de celle de C, on peut penser que le désaccord entre le moment mésomère calculé et le moment expérimental du thiophénol est dû au fait que SANDORFY a surestimé la valeur de β_{C-S} (*). Il a d'autre part relié β aux seules distances interatomiques, quand d'autres facteurs peuvent également déterminer sa grandeur.

En effet, si les orbitales atomiques $2p_z$ de 0 et $3p_z$ de S ont leur partie angulaire quasi identiques, leur partie radiale R est par contre nettement différente : la probabilité radiale R^2 présente en effet un seul maximum pour l'orbitale $2p_z$ en fonction de la

(*) Pour retrouver le moment mésomère expérimental de Ph S H et Ph S Me, il faut admettre, pour $\alpha_S = 0$, $\beta_{C-S} < 0,1$ [47].

distance au noyau atomique tandis qu'elle en présente deux pour l'orbitale $3\,p_z$.

On sait que les intégrales d'échange sont à peu près proportionnelles aux intégrales de recouvrement S([49]) ; or ces dernières dépendent, d'une part, de la distance interatomique D. entre l'hétéroatome et le carbone, et, d'autre part, de l'allure de la fonction np_z. En effet, à distance interatomique égale, l'intégrale de recouvrement est d'autant plus grande que le centre de gravité du nuage électronique de l'orbitale p_z est situé plus près du centre de la liaison π entre l'hétéroatome et le carbone. Il en résulte que β est plus grand, pour un même D., quand la fonction R^2 a plus de maxima. Cela revient à dire que l'attraction électrostatique par le noyau du carbone de l'orbitale p_z est moins grande quand la partie radiale de celle-ci (ou plus exactement son carré) présente un seul maximum que lorsqu'elle en présente plusieurs ; ce qui est vrai, par ailleurs. Le nombre de maxima de R^2 dépend du nombre quantique principal de l'orbitale np_z.

Puisque $S_{2p_z\,-\,np_z}$ décroit d'une part avec D et, d'autre part croit avec n il est impossible *à priori* de prévoir l'ordre des S de C—O, C—S et C—I, et par suite, celui des β correspondants (*).

Pour expliquer le faible moment mésomère expérimental du thiophénol, il faut absolument admettre que l'intégrale d'échange entre le soufre et le cycle est très petite, et considérablement inférieure à la valeur indiquée par SANDORFY sur la seule base du rapport des distances interatomiques de C-S et C-C.

Si l'on passe maintenant des dérivés aromatiques sulfurés aux dérivés correspondants séléniés, que peut-on prévoir pour la grandeur de la conjugaison de ces derniers avec le cycle ? D'une part, l'intégrale coulombienne de Se est inférieure à celle de S ; d'autre part, l'intégrale d'échange entre Se et le carbone est probablement inférieure à celle entre S et le carbone.

Il est difficile de dire *a priori* quel est de ces deux facteurs celui qui l'emporte. ROGERS et CAMPBELL ([50]) indiquent un moment π de PhSePh de 0,1 D., le moment mésomère étant peu inférieur à cette valeur. NGUYEN QUANG TRINH ([51]) a comparé les moments du tétrahydrothiophène et du thiophène, d'une part, et ceux du tétrahydrosélénophène et du sélénophène, d'autre part. La différence entre les premiers étant inférieure à celle entre les seconds il en déduit que

(*) MULLIKEN et coll. ([59]) cf. aussi ([49]) ont calculé les intégrales de recouvrement S entre les orbitales P_z (p_π) à partir des fonctions atomiques approchées de Slater-Zener. Pour les distances D d'équilibre, on trouve C—O: 0,146 ; C—S: 0,153 ; C—I : 0,150. Ces valeurs doivent être considérées comme *très* approchées, la deuxième décimale étant fausse. Les valeurs de S calculées avec les fonctions beaucoup plus précises de Hartree-Fock sont très différentes ; et il n'est pas exclus qu'avec ces fonctions la valeur calculée de S_{C-S} soit très inférieure à celle de S_{C-O} (ce qui reste à vérifier). De plus la relation approchée β = constante.S ne s'applique pas dans les cas, et peut-être en défaut pour les liaisons C—O et C—S. Il est également possible que les valeurs de β soient abaissées dans les éthers et thio-éthers semi-aromatiques par suite d'un petit caractère *s* de l'orbitale occupée par la paire libre de l'hétéro-atome (cf. art. I).

TABLEAU II

Propriétés (X : O ou S)	PhOH ou PhOMe	PhSH ou PShMe	Observations
Moment mésomère (D.)	$>$ 0,6 ; 0,8	0,4	
Pouvoir orientateur ortho para ([25]) ([52])	Très grand	Faible	Peut être dû en partie à l'effet électromère.
Longueur C-X ([33]), ([53]) en Å	1,28(Ph_2O)	1,75(Ph_2S)	Dist. interatom. norm. C-O=1.43 C-S=1,81.
Angle Ph-X-Ph ([33]), ([53])	120°	110°	Un faible angle trad. une faible conjug.
Acidité de Ph-X-H ([55])	pK_a = 10,8 BuSH pK_a = 11,51	pK_a = 7,47 Alc. aliph. pK_a = 16	En solution dans tBuOH. Mais les mercaptans aliphatiques sont également acides.
Trans. interd. du benz. A_{1g}-B_{2u} de PhXH ([45])	λ = 2.750,2 A Intensité de ce max. d'absorption $>$ pour le der. sulfuré	λ = 2.857,9 A	Cf. SKLAR ([54]).
Gêne à l'oscillation autour de C-X dans les di(XMe)-1,5 naphtalènes et dans PhXMe	Grande	Faible	(Cf. H. LUMBROSO ([3]) ([56]).
Extra-énergie de conjugaison de PhXH, en kcal/mole :			
1) mesures thermodynamiques ([52])	9-11		Nombreux facteurs autres que la résonance omis dans ces estimations
2) énergies de liaison (SYRKIN et DYATKINA ([57])	4,2		
3) méthode des groupes équivalents (FRANKLIN) ([58])	1		Facteurs de perturbation autres que la résonance inclus.
4) déduite des degrés de rigidité torsionnelle des liaisons C-X ([56]) dans les di(XMe)-1,5 naphtalènes, et par extension dans PhXMe	3-4	0,4	

le moment mésomère du thiophène est inférieur à celui du sélénophène. Mais son argumentation est peut-être sujette à caution puisque le thiophène est susceptible de posséder une structure électronique tout à fait différente de celle du sélénophène ([36]). (Voir plus haut).

Puisque β_{C-I} paraît du même ordre que β_{C-S} (distance C – I > distance C – S, nombre quantique principal de la fonction np_z plus grand pour l'iode) nous prévoyions que le moment mésomère de l'iodobenzène serait égal à celui du thiophénol. L'ordre expérimental peut être dû à une plus grande longueur de dipôle dans le dérivé iodé et à une participation moindre ou nulle dans le dérivé iodé des schémas à décet.

Essai de corrélation des phénomènes dus à la conjugaison entre un substituant et le cycle.

On sait que différents phénomènes sont dus à ce type de conjugaison (cf. par exemple WHELAND) ([52]). Nous comparons dans le tableau II les propriétés des dérivés de l'oxygène et du soufre correspondants. La présente étude et celle de la référence 1 indiquent nettement une conjugaison importante de l'oxygène avec le cycle et une conjugaison très faible entre le soufre et le cycle.

Les indications du tableau II sont en accord avec ces conclusions. Elles indiquent par ailleurs que la conjugaison de l'oxygène avec le cycle dans le phénol est moindre que celle communément admise ([2, 3, 56]).

BIBLIOGRAPHIE

(1) H. LUMBROSO et Ch. MARSCHALK. — *J. Chim. Physique*, 1951, **48**, 123, 474. Cf. aussi H. LUMBROSO. — *Chim. et Ind.*, 1952, **67**, n° 2 *bis*, 366.
(2) H. LUMBROSO. — *Bull. Soc. Chim.*, France, 1950, **17**, 812, 1318. Cf. aussi les références 14 et 56.
(3) H. LUMBROSO. — *Moments électriques des systèmes mésomères*, conférence au cycle DE BROGLIE (29 mai 1951). *Revue d'optique*, sous presse.
(4) I. F. HALVERSTADT et W. D. KUMLER. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 2988.
(5) A. I. VOGEL. — *J. Chem. Soc.*, London, **1948**, p. 1824 et ss.
(6) M. J. TIMMERMANS. — *Physical Constants of Organic pure Compounds*, Elsevier Publishing Co, New-York, 1950.
(7) Th. VAN HOVE. — *Bull. Soc. Chim.*, *Belg.*, 1927, **36**, 548.
(8) K. BRAND et K. W. KRANZ. — *J. prakt. Chemie*, 1927 (neue folge), **115**, 143.
(9) E. BOURGEOIS. — *Rec. Trav. Chim.*, P. B., 1899, **18**, 437.
(10) F. TABOURY. — *Ann. Chimie*, 1908 (8), **15**, 614.
(11) K. VON AUWERS et F. ARNDT. — *Ber.*, 1909, **42**, 540.
(12) P. FRIEDLANDER, S. KARAMESSIMIS et O. SCHENK. — *Ber.*, 1922, **55**, 50.
(13) W. KNAPP. — *Monatshefte f. Chemie*, 1932, **60**, 202.
(14) H. LUMBROSO. — *Thèse doct. sci. phys.* (Paris, 15 mars 1950); *Ann. Fac. Sciences*, Toulouse, 1950.
(15) J. BENOIT et L. FOUQUET. — *Compt. rendus*, 1945, **221**, 614.
(16) L. MOURADORF. — *Ann. Phys.*, 1949, **4**, 310.
(17) E. C. E. HUNTER et J. R. PARTINGTON. — *J. Chem. Soc.*, London, **1932**, p. 2812.
(18) E. BERGMANN, L. ENGEL et S. SANDOR. — *Z. physik. Chem.*, 1930, B, **10**, 397.
(19) B. A. SPURR et H. ZEITLIN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 4832.
(20) MASAJI KUBO. — *Sci. Rep. Inst. Phys. Chem. Research*, Tokio, 1936, **29**, 122.
(21) W. S. WALLS et C. P. SMYTH. — *J. Chem. Physics*, 1933, **1**, 337.
(22) S. C. STANFORD et W. GORDY. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 498.
(23) E. C. BINGHAM et H. J. FORNWALT. — *J. Rheology*, **1930**, **1**, 372.
(24) F. C. FRANK. — *Proc. Roy. Soc.*, London, 1935, A, **152**, 171.
(25) Cf. par ex. A. E. REMICK. — *Electronic Interpretations of Organic Chemistry*, J. Wiley and Sons, Inc., 2e éd., 1949, p. 47.
(26) L. PAULING et G. W. WHELAND. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 2086.
C. A. COULSON et H. C. LONGUET-HIGGINS. — *Proc. Roy. Soc.*, London, 1947, A, **192**, 16.
(27) C. A. COULSON et J. DE HEER. — *J. Chem. Soc.*, London, **1952**, p. 483.
(28) A. D. WALSH. — *Trans. Far. Soc.*, 1947, **43**, 60. *Id.*, *J. Chem. Soc.*, London, **1948**, p. 398.
(29) C. A. COULSON. — *Trans. Far. Soc.*, 1942, **35**, 433.
(30) H. LUMBROSO. — *Bull. Soc. Chim.*, France, à paraître.
(31) C. P. SMYTH, A. J. GROSSMAN et F. B. JENNINGS. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1219.
(32) W. C. SCHNEIDER. — *Ibid.*, 1948, **70**, 627.
(33) J. TOUSSAINT. — *Bull. Soc. Roy. Sci.*, Liège, 1944, **13**, 111.
(34) N. B. HANNAY et C. P. SMYTH. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 1005.
(35) A. PULLMAN et B. PULLMAN. — *J. Chim. Physique*, 1949, **46**, 212. Cf. aussi A. KISS, J. MOLNAR et C. SANDORFY. — *Bull. Soc. Chim.*, France, 1949, **16**, 275.
(36) H. C. LONGUET-HIGGINS. — *Trans. Far. Soc.*, 1949, **45**, 173.
(37) L. PAULING. — *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell U. Press, Ithaca, N. Y., 6e éd., 1948, p. 86.
(38) B. PULLMAN, A. PULLMAN, G. BERTHIER et J. PONTIS. — *J. Chim. Physique*, 1952, **49**, 20.
(39) O. BASTIANSEN et O. HASSEL. — *Acta Chem. Scand.*, 1947, **1**, 489.
(40) H. KOFOD, L. KUMAR et L. E. SUTTON. — *J. Chem. Soc.*, London, **1951**, p. 1790.
(41) K. B. EVERARD et L. E. SUTTON. — *Ibid.*, **1949**, p. 2312.
(42) A. PACAULT et Ch. MARSCHALK. — *Bull. Soc. Chim.*, France, 1952, **19**, 141.
(43) E. A. FEHNEL et M. CARMAK. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, 71, 2889. *Idem, ibid.*, 1950, **72**, 1292.
(44) W. GORDY. — *Phys. Rev.*, 1946, **69**, 604.
(45) W. MOFFITT. — *Proc. Roy. Soc.*, London, 1950, A, **200**, 409.
(46) W. W. ROBERTSON et F. A. MATSEN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 5248.
(47) C. SANDORFY. — *Bull. Soc. Chim.*, France, 1949, **16**, 615.
(48) R. DAUDEL et J. BELLUGUE. — *Rev. scientifique*, 1946, **84**, 541.
(49) R. S. MULLIKEN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 4493.
(50) M. T. ROGERS et T. W. CAMPBELL. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2039.
(51) NGUYEN QUANQ TRINH. — *Compt. rendus*, 1951, **232**, 2023.
(52) G. W. WHELAND. — *The Theory of Resonance*, John Wiley and Sons, Inc., New-York, 1944.
(53) J. TOUSSAINT. — *Bull. Soc. Roy.*, Liège, 1946, **15**, 86.

(54) A. L. Sklar. — *J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 984.
(55) W. H. Fletcher. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 2726. Cf. aussi J. Maurin et R. A. Paris. — *Compt. rendus*, 1951, **232**, 2428.
(56) H. Lumbroso. — *J. Chim. Physique*, à paraître.
(57) Ya Syrkin et E. Dyatkina. — *The Chemical bond and structure of molecules*, Scientific publications, Londres, 1950, traduction par M. A. Partridge et D. O. Jordan, p. 144.
(58) J. L. Franklin. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 4278.
(59) R. S. Mulliken, C. A. Rieke, D. Orloff et H. Orloff. — *J. Chem. Physics*, 1949, **17**, 1248.

(Les revues contenant les mémoires cités ci-dessous n'étaient pas parvenues lors de la mise sous presse.) F. A. Matsen ([46]), p. 5243) propose pour les intégrales coulombiennes de l'oxygène et du soufre dans le phénol et le thiophénol, respectivement, les valeurs de 1,8 et 1,7. Avec cette valeur de α pour l'oxygène, il faut pour retrouver le moment expérimental admettre une intégrale d'échange $\beta_{C\text{-}O}$ de l'ordre de 0,8 ([47]). D'autre part, cet auteur se basant sur un résultat de calcul de Mulliken et coll. (bibl. ([46]), admet que les intégrales d'échanges $\beta_{C\text{-}O}$ et $\beta_{C\text{-}S}$ sont du même ordre. Cette dernière hypothèse conduirait à une égalité des moments π de PhOH et de PhSH (env. 1,1 D.), ce qui est contraire à l'expérience. Pour cette valeur de α pour le soufre (1,7), il faut pour retrouver le moment π expérimental de PhSH admettre $\beta_{C\text{-}S} = 0{,}5$ i.e. une valeur deux fois plus petite que celle de la liaison C-O. D'autre part, les références ([1]) ([8]) et ([56]) conduisent à admettre un fort ordre de liaison de C-O dans le phénol (ou l'anisol) et un faible ordre de liaison de C-S dans le thiophénol (ou le thianisol). En appliquant les équations de Coulson et de Heer ([27]), on voit que pour retrouver l'ordre expérimental des ordres de liaison [correspondant aux degrés de rigidité torsionnelle ([56]) des liaisons C-O et C-S ([1]) et des énergies de conjugaison de PhOMe et PhSMe (tabl. II)], il faut admettre que $\beta_{C\text{-}O}$ est supérieur à $\beta_{C\text{-}S}$; cette inégalité est encore accentuée si l'on admet une différence considérable entre α_0 et α_S.

Selon H. H. Jaffé (*J. Chem. Physics*, 1952, **20**, 279), il faut prendre pour retrouver les constantes σ de Hammett de PhOMe et PhSMe $\alpha_0 = 0{,}52$, $\alpha_S = 0{,}41$; $\beta_{C\text{-}O} = 0{,}55$, $\beta_{C\text{-}S} = 0{,}35$. Le système de paramètres relatif à l'anisol conduit à une valeur du moment π (1,1 D.) compatible avec la valeur expérimentale. Par contre, celui relatif au thioanisol conduit à une valeur du moment π deux fois trop grande. Pour retrouver le moment π expérimental, il faudrait attribuer à $\beta_{C\text{-}S}$ une valeur égale à 0,1 ([47]). L'étude des rigidités torsionnelles des liaisons C-O et C-S ([1]) conduit par ailleurs à des valeurs de β très différentes pour ces liaisons. Jaffé attribue aux paramètres α_I et $\beta_{C\text{-}I}$ dans l'iodobenzène les valeurs, resp. 1,55 et 0,83. Pour ces valeurs, le moment π calculé est deux fois trop grand. Comme la valeur de α_I paraît beaucoup trop forte, celle de $\beta_{C\text{-}I}$ l'est également.

Selon A. I. Vogel, W. T. Cresswell, G. H. Jeffery et J. Leicester (*J. Chem. Soc.*, London, **1952**, p. 514), les caractères de double liaison des liaisons C-O et C-S dans l'anisol et le thioanisol seraient respectivement de 16 et 10 %. Les moments mésomères de ces composés indiqueraient un rapport des caractères de double liaison supérieur à 2. Les valeurs absolues que l'on pourrait déduire de ces moments n'ont pas de signification (cf. par exemple, J. A. C. Huggill, I. E. Coop et L. E. Sutton, *Trans. Far. Soc.*, 1938, **34**, 1558).

SUR LA TENSION SUPERFICIELLE ET LE MODÈLE CELLULAIRE DE L'ÉTAT LIQUIDE

par I. PRIGOGINE et L. SARAGA
Faculté des Sciences de l'Université Libre de Bruxelles
Laboratoire de Chimie Physique, Université de Paris

Manuscrit reçu le 7-4-52

RÉSUMÉ

Le modèle cellulaire de l'état liquide sous la forme développée récemment par PRIGOGINE et MATHOT a été appliqué au calcul de la tension superficielle, de l'entropie superficielle et de l'énergie superficielle des liquides. Dans ce modèle, chaque molécule se meut dans un champ moyen représenté par un puits de potentiel dont les dimensions sont calculées à l'aide des forces intermoléculaires déterminées par exemple par le second coefficient du viriel.

L'énergie superficielle provient, dans ce modèle, de ce que le nombre de premiers voisins des molécules de la couche capillaire supposée monomoléculaire, est inférieur à celui des molécules au sein du liquide. L'entropie superficielle provient d'une part d'une augmentation du volume accessible de la cellule, pour les molécules de la couche, et d'autre part, d'une structure lacunaire de cette couche. En recherchant les conditions d'énergie libre minimum, on trouve, en effet, qu'une partie seulement des cellules de la couche capillaire (∾ 70 %) sont occupées.

Le modèle utilisé est en accord satisfaisant avec l'expérience.

1. *Introduction.*

L'étude de la tension superficielle des liquides peut, en principe, s'effectuer de manière très directe à partir de l'expression du tenseur des pressions en fonction des forces intermoléculaires et de la fonction de distribution radiale. C'est la voie suivie notamment par ROCARD [1], KIRKWOOD et BUFF [2]. Malheureusement une telle méthode exige une connaissance très précise de la fonction de distribution radiale dans la région de la couche capillaire. Jusqu'ici cette fonction n'a pu être calculée de manière correcte même dans la région du liquide homogène (*).

Une seconde méthode consiste à partir du modèle « cellulaire » de l'état liquide développé par LENNARD-JONES et DEVONSHIRE [3] et d'autres [4]. Un premier essai dans ce sens est le travail de BELTON et EVANS [5]. Dans ce travail on assimile le mouvement des molécules à des oscillations harmoniques, ce qui est, comme nous l'avons montré ailleurs [6] une mauvaise approximation dans la région de l'état liquide. En outre, la modification du mouvement des molécules au voisinage de la surface de séparation n'est introduite que de manière empirique.

Il semble donc intéressant de reprendre cette question en utilisant la variante du modèle cellulaire développée par l'un de nous (I. P.) et V. MATHOT [6] et qui permet de traiter de manière très simple la modification que l'on doit apporter au modèle cellulaire pour y inclure des phénomènes superficiels.

Considérons d'abord l'énergie d'interaction mutuelle ε (r) de deux molécules, schématisée sur la figure 1.

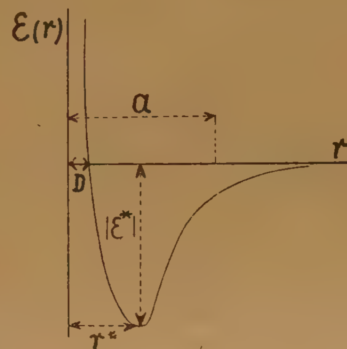


Fig. 1. — Représentation schématique de l'énergie d'interaction mutuelle $\varepsilon\,(r)$ de deux molécules.

A partir de ε(r) on peut, comme l'ont montré LENNARD-JONES et DEVONSHIRE, calculer le champ moyen exercé sur une molécule par ses voisines [3, 4, 7, 8]. Le champ moyen ainsi calculé est une fonction du volume et des paramètres ε^* et r^* (cf. fig. 1). Sa forme analytique compliquée rend possible seule-

(*) Pour une tentative récente dans ce sens, cf. T. L. HILL, *J. Chem. Phys.*, **20**, 141 (1952).

ment des calculs numériques. C'est la raison pour laquelle il est commode de remplacer ce champ moyen par un puits de potentiel rectangulaire (cf. fig. 2).

Dans ce modèle simplifié, la molécule se meut dans un potentiel constant égal à celui au centre de la cage. *Le rayon de la cage est la demi-distance entre deux molécules premières voisines.*

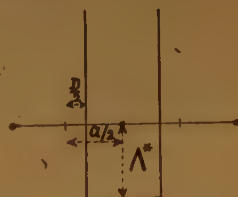


Fig. 2. — Représentation schématique du champ moyen simplifié.

On a montré ailleurs ([6]) que ce modèle donne des résultats satisfaisants dans la région de l'état liquide. Cela tient au fait que l'erreur principale introduite dans le modèle de LENNARD-JONES provient de la méthode cellulaire elle-même. Les résultats sont par contre peu sensibles à une simplification du champ moyen.

A partir de cette forme du champ moyen on obtient aisément les formules suivantes (cf. ([6])) :

La somme d'état d'une molécule dans sa cage est donnée par

$$\Psi = \frac{4\pi}{3}\sqrt{2}\left(\frac{a - D}{2}\right)^3 \tag{1-1}$$

le zéro de l'énergie étant pris égal à l'énergie au centre de la cage. Cette somme d'état est simplement égale au « volume libre » accessible à la molécule. Le volume géométrique total de la cage est :

$$\frac{4\pi}{3}\sqrt{2}\,\frac{a^3}{8}$$

mais une partie de ce volume est exclue par suite des forces de répulsion.

L'énergie potentielle d'une molécule est donnée par

$$\Lambda^* (a' \alpha^2 - b' \alpha) \tag{1-2}$$

où a' et b' sont des constantes numériques (a' = 1,01 ; b' = 2,40) qui rendent compte de l'action des seconds voisins ([7]) ; α est lié au volume par particule, par

$$\alpha = \left(\frac{v^*}{v}\right)^2 \tag{1-3}$$

L'intégrale de configuration du liquide formé de N molécules s'écrit dans ce modèle :

$$Q = \left\{ j(T).\,\Psi \exp\left[-\frac{\Lambda^*}{2kT}(a'\alpha^2 - b'\alpha)\right]\right\}^N \tag{1.4}$$

où j(T) est la somme d'état relative aux degrés de liberté de rotation et de vibration.

L'équation d'état à basse pression ($p \approx 0$) est

$$\frac{\Lambda^*}{kT} = \frac{-1}{\left[1 - \left(\frac{\alpha}{2}\right)^{1/6}\right]\left[2a'\alpha\left(\alpha - \frac{b'}{2a'}\right)\right]} \tag{1.5}$$

Cette formule peut encore s'écrire de manière approximative sous la forme plus simple, utile dans la suite (cf. ([6])).

$$\alpha = 1{,}17 - 4{,}18\,\frac{kT}{\Lambda^*} \tag{1-6}$$

Nous devons maintenant étendre ce modèle au cas des phénomènes superficiels. Cela entraîne essentiellement deux modifications. Tout d'abord le nombre de premiers voisins est changé, ce qui modifie l'énergie potentielle et donne naissance à l'énergie superficielle. En second lieu le volume libre est augmenté, ce qui entraîne une entropie superficielle positive. Il est à noter que ces deux effets sont, pour un liquide, du même ordre de grandeur. Nous ne tiendrons pas compte ici d'une modification possible de la somme d'état j(T) qui peut jouer un rôle important dans le cas de molécules polaires ou de forme géométrique compliquée. Nous nous limiterons dans ce travail à des molécules monoatomiques ou globulaires. L'extension à des molécules plus complexes sera traitée dans une publication séparée.

2. *Modèle statistique de la couche superficielle.*

Imaginons le liquide jusqu'à la surface de séparation avec la vapeur, divisé en cellules dont chacune a un volume égal au volume géométrique par particule ($v = V/N$). Chaque molécule est placée dans une de ces cellules et se trouve entourée de z premières voisines dont *lz* dans un plan parallèle à la surface de séparation et *mz* dans chacune des deux couches adjacentes. Une molécule placée dans la couche capillaire considérée comme monomoléculaire aura donc $(l + m)\,z$ voisines. La profondeur du minimum est modifiée dans un rapport $\frac{l + m}{l + 2m}$ (cf. fig. 3).



Fig. 3. — Puits de potentiel pour les molécules de la première et la deuxième couche.

Soient Ψ' et Ψ'' respectivement les volumes libres par molécule dans la phase liquide et dans la couche capillaire.

Pour la phase homogène, Ψ' est donné par (1-1). De même, en adoptant le modèle exposé ci-dessus

(cf. fig. 3) et en assimilant le volume libre à une demi-sphère de rayon $\frac{a - D}{2}$ plus un demi-ellipsoïde d'axes $\frac{a - D}{2}$, $\frac{a}{2}$, de révolution autour de l'axe $\frac{a}{2}$ on a :

$$\Psi'' = \frac{4\pi}{3}\sqrt{2}\left[\frac{1}{2}\left(\frac{a - D}{2}\right)^3 + \frac{1}{2}\left(\frac{a - D}{2}\right)^2 \frac{a}{2}\right] \tag{2.1}$$

On pourrait aussi assimiler le volume libre dans la phase liquide à un cube de volume :

$$\Psi' = (a - D)^3 \tag{2.2}$$

Alors Ψ'' deviendrait le volume d'un parallélipipède

$$\Psi'' = (a - D)^2 \left(a - \frac{D}{2}\right) \tag{2.3}$$

L'emploi des formules (1-1) et (2-1) ou (2-2) et (2-3) conduit exactement aux mêmes résultats pour le rapport $\frac{\Psi''}{\Psi'}$ donné par

$$\frac{\Psi''}{\Psi'} = \frac{1 - \frac{1}{2}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^{1/6}}{1 - \left(\frac{\alpha}{2}\right)^{1/6}} \tag{2.4}$$

où α, défini par (1-3), s'exprime à l'aide de la distance entre deux molécules et de leur diamètre D par

$$\left(\frac{\alpha}{2}\right)^{1/6} = \frac{D}{a} \tag{2.5}$$

3. *Fonctions thermodynamiques de la couche capillaire.*

Désignons par N' le nombre de molécules du liquide homogène et N'' le nombre de molécules dans la couche capillaire. L'intégrale de configuration sera (cf. 1.4) :

$$\begin{aligned} Q &= [\,j(T)]^{N'+N''} (\Psi')^{N'} (\Psi'')^{N''} \exp\left[-\frac{N'\lambda}{2kT} - \frac{N''\lambda\,(1+m)}{2\,k\,T}\right] \\ &= \left[j(T)\,\Psi' \exp\left(-\frac{\lambda}{2kT}\right)\right]^{N'+N''} \times \left[\frac{\Psi''}{\Psi'} \exp\left(\frac{m\lambda}{2kT}\right)\right]^{N''} \end{aligned} \tag{3.1}$$

où λ est l'énergie potentielle d'une molécule (cf. 1-2). L'énergie libre F de HELMHOLTZ de ce système sera donc :

$$F = -(N' + N'')\,k\,T\left[\ln j(T) + \ln \Psi' - \frac{\lambda}{2kT}\right] - N''kT\left[\ln \frac{\Psi''}{\Psi'} + \frac{m\lambda}{2kT}\right] \tag{3.2}$$

L'énergie libre est ainsi décomposée en deux termes dont le second donne la contribution due à la présence de la surface. Nous écrirons encore :

$$F = (N' + N'')\,f_1(T, v) + N''f_a(T, \omega, v) = F_1 + F_a \tag{3.3}$$

La tension superficielle est donnée par la formule classique (cf. [9], éq. (4-8)) :

$$\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial \Omega}\right)_{T;\,V;\,N'+N''} \tag{3.4}$$

D'où aussi, en tenant compte de ce que $\Omega = N''\omega$,

$$\sigma = -\frac{kT}{\omega}\left[\ln \frac{\Psi''}{\Psi'} + \frac{m\lambda}{2kT}\right] \tag{3.5}$$

Il est facile d'obtenir les énergies et entropies superficielles par unité de surface si l'on applique à (3-5) les relations classiques (cf. [9], éq. (4-16) et (4-14))

$$E^S = \sigma - T\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{V\Omega} = -\frac{m\lambda}{2\omega} \tag{3.6}$$

$$S^S = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{V\Omega} = \frac{k}{\omega}\ln \frac{\Psi''}{\Psi'} \tag{3.7}$$

Dans un réseau hexagonal, l'aire par molécule est

$$\omega = \frac{\sqrt{3}}{2}\,a^2 = \frac{\sqrt{3}}{2}\,\frac{(r^*)^2}{\alpha^{1/3}} \tag{3.8}$$

Les relations (3-5), (3-6) et (3-7) prennent, à l'aide de (2-4), (3-2) et (3-8), la forme plus explicite

$$\sigma = \frac{2\,k\,T}{\sqrt{3}\,(r^*)^2}\,\alpha^{1/3}\left[\ln \frac{1 - \frac{1}{2}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^{1/6}}{1 - \left(\frac{\alpha}{2}\right)^{1/6}} + \frac{m\,\Lambda^*}{2\,k\,T}\,[a'\,\alpha^2 - b'\,\alpha]\right] \qquad (3.9)$$

$$E^s = -\frac{\alpha^{1/3}}{\sqrt{3}\,(r^*)^2}\,m\,\Lambda^*\,(a'\alpha^2 - b'\,\alpha) \qquad (3.10)$$

$$S^s = \frac{2\,k\,\alpha^{1/3}}{\sqrt{3}\,(r^*)^2}\ln \frac{1 - \frac{1}{2}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^{1/6}}{1 - \left(\frac{\alpha}{2}\right)^{1/6}} \qquad (3{,}11)$$

Il est commode d'introduire la tension superficielle réduite de telle manière que le second membre de (3-9) devienne, par l'intermédiaire de l'équation (1.5) ou (1-6), une fonction seulement de la variable réduite $\left(\frac{k\,T}{\Lambda_*}\right)$. En effet, posons

$$\sigma^* = \frac{\sigma\,(r^*)^2}{\Lambda^*} \qquad (3.12)$$

d'où

$$\sigma^* = -\frac{2}{\sqrt{3}}\,\alpha^{1/3}\,\frac{k\,T}{\Lambda^*}\left\{\ln\left[\frac{1 - \frac{1}{2}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^{1/6}}{1 - \left(\frac{\alpha}{2}\right)^{1/6}}\right] + m\,\frac{\Lambda}{2\,k\,T}\,(a'\,\alpha^2 - b'\,\alpha)\right\} \qquad (3{,}13)$$

A l'aide de (3.10) et de (3-8) on peut calculer le rapport de l'énergie superficielle (par molécule) à la chaleur de vaporisation

$$\Sigma = \frac{E^s\,v^{2/3}}{\lambda} = \frac{2^{1/3}\sqrt{3}}{2}\,\frac{1}{m} \approx \frac{1}{m} \qquad (3.14)$$

Ce rapport est généralement désigné sous le nom de STEPHAN [10].

En prenant pour exemple l'argon à 85° K, nous avons calculé, à partir des valeurs observées de $\Lambda^* = 198.10^{-15}$ ergs/moléc. et $r^* = 3{,}8$ Å (cf. [4] p. 345), et à l'aide des expressions (1.6), (3.9), (3.10 et (3.11), la tension, l'énergie et l'entropie superficielles ainsi que le nombre de STEPHAN et la constante d'EÖTVÖS k_s. Ces valeurs calculées pour ce modèle désigné par I sont comparées aux valeurs observées (cf. tableau I).

Comme le montre le tableau I, les ordres de grandeur sont correctement rendus, mais la bonne concordance pour la tension superficielle provient d'une compensation d'erreurs faites sur l'énergie et l'entropie superficielles qui sont nettement plus élevées que les valeurs calculées (*).

TABLEAU I

Fonctions thermodynamiques superficielles. Argon. T = 85° K.

		σ ergs $(cm^2)^{-1}$	E^s ergs $(cm^2)^{-1}$	S^s ergs $(cm^2)^{-1}$ deg.$^{-1}$	Σ	K_s
calculé	modèle 1	9	25,8	0,19	4	1.8
	lacunaire	13,0	37,3	0,27	3,1	2.4
observé		13,2	35,3	0,26	2,4	2,0

L'origine du désaccord peut être interprété en observant que la faible valeur observée 2,38 du nombre de STEPHAN est incompatible avec une couche capillaire à structure quasi-cristalline dont tous les nœuds seraient occupés par des molécules. En effet, comme l'a montré HAUL [11] aucun réseau possible ne peut donner à $1/m$ la valeur 2,38. La conclusion que HAUL a tiré de de cette valeur du nombre de STEPHAN était déjà que la structure de la couche capillaire devait être lacunaire. Une autre interprétation serait que les distances moyennes entre les particules sont plus grandes dans la couche. Dans le modèle cellulaire adopté ici, il semble plus facile d'introduire une structure lacunaire, les dimensions de cellules restant fixées égales à celles dans l'intérieur du liquide.

4. *Discussion du volume libre dans la couche capillaire.*

Avant de passer à la discussion du modèle « lacunaire », examinons de plus près l'augmentation du

---

(*) Il est intéressant d'observer que même l'application la plus grossière du modèle cellulaire, donne déjà pour σ, E^s et S^s des valeurs beaucoup plus satisfaisantes que l'utilisation d'une équation intégrale semi-empirique pour la fonction de distribution radiale dans la couche capillaire (cf. HILL, *loc. cit.*).

volume libre d'une molécule dans la couche capillaire. Nous avons admis jusqu'ici (cf. fig. 3) que la largeur du puits augmente de D/2. Pour évaluer de manière plus précise l'augmentation de la largeur il est commode de remplacer la loi d'interaction $\varepsilon(r)$ (cf. fig. 1) par un puits de potentiel (cf. fig. 4).

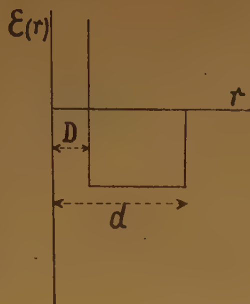


Fig. 4. — Représentation schématique de la loi d'interaction $\varepsilon(r)$.

Toute molécule de la couche capillaire doit rester en interaction avec ses voisines sous-jacentes, ce qui limite la hauteur à laquelle peuvent s'élever les molécules superficielles.

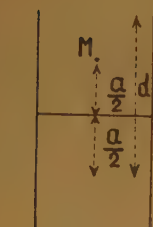


Fig. 5. — Représentation schématique du déplacement vertical de la molécule superficielle M.

Dans un système cubique simple, cette hauteur est facile à calculer en considérant seulement des déplacements verticaux de la molécule superficielle (cf. fig. 5).

La hauteur maximum h au-dessus du centre O' sera donnée par

$$h = d - a$$

En remplaçant d par sa valeur de l'ordre de $\sim$ 1,5 D [cf. (8)], on trouve que dans la région du liquide, loin du point critique, l'augmentation de largeur est donnée par

$$\beta \frac{D}{2} \quad \text{avec } \beta \approx 0{,}5 \tag{4.1}$$

Cette valeur de β doit encore être diminuée, car, dans un réseau hexagonal, la valeur de h est plus petite pour des valeurs de d et a données que dans le réseau cubique. Enfin, la molécule superficielle se trouve légèrement déplacée vers la phase liquide d'une distance de l'ordre de a-r^*, ce qui a aussi comme effet apparent de diminuer β de quelques pour cents.

Dans le modèle précédent, nous avions pris $\beta = 1$. Une valeur plus petite de β aurait rendu l'accord entre l'entropie superficielle calculée et celle observée encore plus mauvais. Mais dans le modèle lacunaire nous prendrons β inférieur à l'unité. Le meilleur accord est obtenu pour l'argon à 85° avec $\beta \approx 0{,}25$ (cf. § 7).

5. *Modèle lacunaire de la couche capillaire.*

Admettons maintenant que le liquide soit partagé en cellules égales dont N_s dans la couche capillaire et N' dans la phase homogène. Parmi les premières N'' sont occupées, les autres N''-N_s forment des lacunes ou « trous ». Appelons $\theta = \frac{N''}{N_s}$ la fraction des cellules occupées.

L'existence de ces lacunes aura un double effet. Tout d'abord nous aurons à tenir compte d'une entropie de mélange trous-particules dans la couche capillaire. En admettant, dans le cadre d'un modèle aussi grossier, que la distribution des lacunes est désordonnée, le nombre de configurations ainsi introduites est

$$\frac{N_s!}{N''!\,(N_s - N'')!} \tag{5.1}$$

En second lieu, la présence des lacunes modifie le volume libre des particules adjacentes aux lacunes, exactement de la même manière que la surface de séparation modifie ce volume libre dans le modèle exposé précédemment. Pour une molécule de la couche qui n'est entourée d'aucune lacune, on aura donc, en utilisant (2.3) et (4.1) :

$$\Psi_0'' = (a - D)^2 \left(a - \frac{\beta D}{2}\right) \tag{5.2}$$

Raisonnons, pour simplifier, dans le système cubique simple.

Pour une molécule superficielle entourée uniquement de lacunes, on aura :

$$\Psi_4'' = \left[a - D\left(1 - \frac{\beta}{2}\right)\right]\left[a - D(1 - \beta)\right]^2 \tag{5.3}$$

L'indice de Ψ_0'' et Ψ_4'' indique le nombre de lacunes adjacentes. Par suite de la présence des lacunes, le volume libre augmente progressivement de

$$\Psi_4'' - \Psi_0'' = 2\beta D\left[a - D\left(1 - \frac{\beta}{2}\right)\right]^2 \tag{5.4}$$

Pour simplifier les calculs, nous admettrons que pour un nombre de lacunes intermédiaires, on peut interpoler linéairement entre (5.2) et (5.3). Cela nous donne :

$$\Psi_n'' = (a - D)^2\left[a - D\left(1 - \frac{\beta}{2}\right)\right] + \frac{n}{2}\beta D\left[a - D\left(1 - \frac{\beta}{2}\right)\right]^2 \quad \text{où } n = 1, 2, 3, 4. \tag{5.5}$$

De même dans le système hexagonal on aurait :

$$\Psi_n'' = (a - D)^2 \left[a - D\left(1 - \frac{\beta}{2}\right)\right] + \frac{n}{3}\,\beta\, D \left[a - D\left(1 - \frac{\beta}{2}\right)\right]^2 \text{où } n = 1,2,3,4,5,6, \quad (5.6)$$

On obtient ainsi le rapport des volumes libres :

$$\frac{\Psi_n''}{\Psi'} = \frac{1 - \frac{D}{a}\left(1 - \frac{\beta}{2}\right)}{\left(1 - \frac{D}{a}\right)} \left| 1 + \frac{n}{3}\,\beta\,\frac{D}{a}\,\frac{\left[1 - \frac{D}{a}\left(1 - \frac{\beta}{2}\right)\right]}{\left(1 - \frac{D}{a}\right)^2} \right| \quad (5.7)$$

Remarquons enfin que si la distribution des N″ molécules parmi les N_s cellules superficielles est considérée comme désordonnée, la probabilité de rencontrer *n* lacunes parmi les *lz* cellules voisines d'une molécule est :

$$\binom{z\,l}{n}\,\theta^{(zl-n)}\,(1 - \theta)^n$$

et le nombre N″ de molécules entourées de *n* lacunes sera

$$N_n'' = N_s\,\theta \binom{z\,l}{n}\,\theta^{(zl-n)}\,(1 - \theta)^n \quad (5.8)$$

Le nombre total de molécules dans la couche superficielle peut aussi être réparti en groupes N_n'' suivant le nombre de lacunes voisines qui les entourent avec :

$$N'' = \sum_{n=o}^{z\,l} N_n'' \quad (5.9)$$

Passons maintenant à l'évaluation des fonctions thermodynamiques.

6. *Fonctions thermodynamiques du modèle lacunaire de la couche capillaire.*

La présence de $N_s - N'' = N_s\,(1 - \theta)$ trous correspond à la rupture de $zl\,N_s\,\theta\,(1 - \theta)$ liaisons entre les molécules superficielles. A la place de l'énergie configurationnelle $\frac{N''}{2}\,\lambda\,(1 + m)$ qui apparaît dans (3.1) nous avons ici l'expression

$$E_c = \frac{N_s}{2}\,\lambda\,[(l + m) - l\,\theta\,(1 - \theta)] \quad (6.1)$$

La somme d'état complète du système devient ainsi :

$$Q = \left[j\,(T)\,\Psi' \exp - \left(\frac{\lambda}{2kT}\right)^{N'+N''} \frac{N_s!}{N''!\,(N_s - N'')!} \left[\prod_{n=o}^{z\,l} \left(\frac{\Psi_n''}{\Psi'}\right)^{N_n''}\right] \times \left(\frac{\Psi_o''}{\Psi'}\right)^{N_s - N''} \times \right.$$

$$\times \exp\left\{[\,m \times l\,\theta\,(1 - \theta)]\,\frac{\lambda}{2kT}\right\}^{N_s} \quad (6.2)$$

où $\left(\frac{\Psi_o''}{\Psi'}\right)^{N_s - N''}$ rend compte de la contribution des molécules de la deuxième couche situées en face des lacunes de la couche capillaire. L'équation (6.2) se réduit à (3.1) pour $\theta = 1$ et $n = 0$.

En remplaçant dans (6.2) les valeurs N_n'' par leurs valeurs (5.8), on obtient pour l'énergie libre F_a (cf. 3.3).

$$F_a = - N_s\,kT \left\{ (1 - \theta) \ln \frac{\Psi_o''}{\Psi'} + \theta \sum_{n=o}^{z\,l} \binom{z\,l}{n} \left[\ln \frac{\Psi_n''}{\Psi'}\right] \theta^{(zl-n)}\,(1 - \theta)^n \right.$$

$$\left. - \theta \ln \theta - (1 - \theta) \ln (1 - \theta) + [m + \theta\,(1 - \theta)\,l]\,\frac{\lambda}{2kT} \right\} \quad (6.3)$$

D'où, par dérivation par rapport à $\Omega = N_s \omega$ à T, N' + N'', θ, V constants, la tension superficielle

$$\sigma = -\frac{2}{\sqrt{3}} \frac{k T \alpha^{1/3}}{(r^*)^2} \left\{ (1-\theta) \ln \left(\frac{\Psi''_o}{\Psi'}\right) + \theta \sum_{n=0}^{zl} \binom{zl}{n} \ln \left(\frac{\Psi''_n}{\Psi'}\right) \theta^{(zl-n)} (1-\theta)^n - \theta \ln \theta - (1-\theta) \ln (1-\theta) + [m + \theta (1-\theta) l] \frac{\lambda}{2kT} \right\} \quad (6.4)$$

et aussi l'énergie superficielle :

$$E^s = -\frac{2}{\sqrt{3}} \frac{\alpha^{1/3}}{(r^*)^2} [m + (1-\theta) \theta l] \frac{\lambda}{2} \quad (6.5)$$

et l'entropie superficielle :

$$S^s = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{k \alpha^{1/3}}{(r^*)^2} \left\{ (1-\theta) \ln \frac{\Psi''_o}{\Psi'} + \theta \sum_{n=0}^{zl} \binom{zl}{n} \left[\ln \frac{\Psi''_n}{\Psi'} \right] \theta^{(zl-n)} (1-\theta)^n - \theta \ln \theta - (1-\theta) \ln (1-\theta) \right\} \quad (6.6)$$

En utilisant la définition de la tension superficielle réduite, on peut aussi écrire (6.4) sous la forme :

$$\sigma^* = -\frac{2}{\sqrt{3}} \Phi \left(\theta, \beta, \frac{kT}{\Lambda^*} \right) \quad (6.7)$$

où Φ est une fonction qui ne dépend que de la température réduite, de la fraction θ des cellules occupées dans la couche capillaire et du paramètre β. L'expression (6.7) devient identique à (3.13) si $\beta = 1$ et $\theta = 1$.

7. *Nombre de lacunes dans la couche superficielle.*

Calculons la fraction θ des cellules occupées dans la couche capillaire en extrêmant l'énergie libre d'excès F_a du système par rapport à θ, à T, N, V et Ω constants. Cela revient à extrêmer la tension superficielle à T, V et N constants (cf. 6.3 et 6.4).

$$\left(\frac{\partial F_a}{\partial \theta}\right)_{T, V, N, \Omega} = \Omega \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \theta}\right)_{T, V, N} \quad (7.1)$$

En utilisant la tension superficielle réduite (6.7) on a une relation qui permet d'évaluer la fraction de cellules superficielles occupées :

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \theta}\right)_{\frac{kT}{\Lambda^*}} = \Phi' \left(\theta_{min}, \beta, \frac{kT}{\Lambda^*}\right) = 0 \quad (7.2)$$

A une température donnée, par exemple $\frac{\Lambda^*}{kT} = 17$, on trouve que θ_{min} est peu sensible à la valeur de β (fig. 6) et est égal à 0,7.

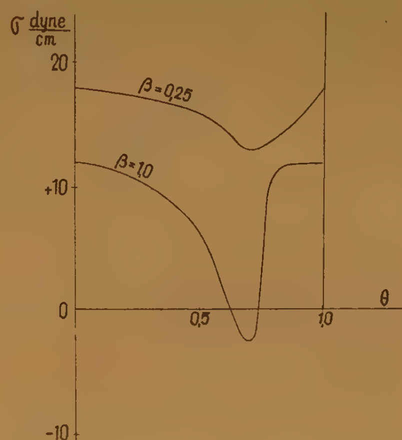


Fig. 6. — Influence du paramètre β sur θ min. (7.2).

Nous avons pris $\beta = 0{,}25$ (cf. tableau II) qui nous donne le meilleur accord avec l'expérience.

TABLEAU II

Choix de la valeur de β ; $\theta = 0{,}7$; $\frac{\Lambda^*}{kT} = 17$.

β	0,2	0,25	0,4	1,0
σ calc.	16,7	13	10,4	— 2,5
σ obs.		13,2		

De plus, nous avons trouvé que θ min. est pratiquement indépendant de la température (fig. 7) dans l'intervalle de l'état liquide M.

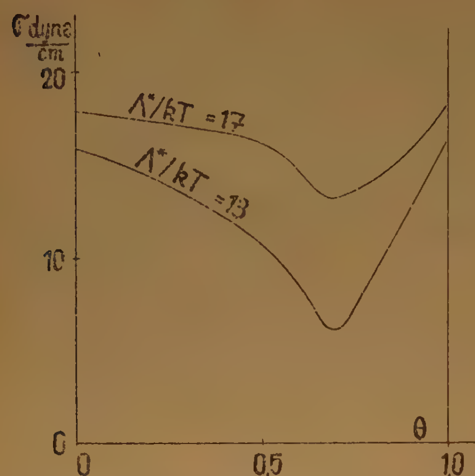


Fig. 7. — Détermination de θ min. à partir de (7.2) pour β = 0,25'

8. *Discussion.*

Comme le montre le tableau I, l'accord entre les valeurs expérimentales de la tension superficielle, l'énergie et l'entropie superficielles, les nombres de STEPHAN et la constante d'ETÖVÖS pour l'argon et celles calculées à partir du modèle lacunaire est satisfaisant. Remarquons notamment, le très bon accord pour l'entropie superficielle.

Nous avons appliqué ce modèle à d'autres molécules sphériques non polaires (cf. tableau III) pour

TABLEAU III

Tension et entropie superficielles

Substance	T°K	σ obs. dynes/cm.	σ calc. dynes cm	S^s obs. erg/degré cm²	S^s calc. erg/deg./cm²
*N^2	85	7,2	5,05	0,22	0,25
*O^2	70	18,3	16,3	0,23	0,27
*N_e	26,6	5,0	6,5	0,36	0,45
*A	85	13,2	12,5	0,26	0,27
CCl_4	293,1	26,8	21,0	0,12	0,12
$CHCl_3$	293,1	27,1	19,7	0,11	0,12
Cl_2	213	30,5	29,2	0,15	0,19
Cl_2	323	17,5	4,7	0,15	0,19
C_6H_6	293,1	28,9	25,2	0,14	0,12

Substances marquées * : constantes Λ* et r* obtenues à partir du deuxième coefficient du viriel.

Substances non marquées : constantes Λ* et r* obtenues à partir des données critiques.

lesquelles nous avons calculé la tension et l'entropie superficielles à différentes températures réduites. Ici encore, l'accord est très satisfaisant pour la plupart des substances et températures, sauf pour le chlore à température élevée.

Enfin, nous avons vérifié la loi des états correspondants.

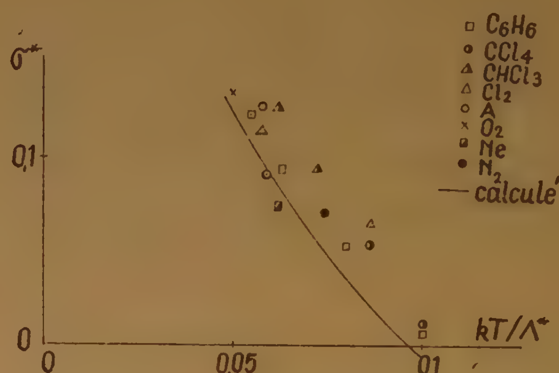


Fig. 8. — Vérification de la formule (6.7) pour la tension superficielle réduite. — calculée.

En conclusion, le modèle lacunaire de la couche capillaire rend compte quantitativement de la tension superficielle ainsi que de la variation de cette dernière avec la température jusqu'au voisinage du point critique.

***

L'un de nous (L. S.) tient à exprimer sa reconnaissance à la Direction générale des Relations culturelles Franco-Belges et au Centre national de la Recherche Scientifique (France) pour la bourse qui lui a permis d'effectuer ce travail.

Notations.

- a — distance moyenne entre deux molécules.
- D — diamètre effectif de la molécule (cf. fig. 1).
- E^s — énergie superficielle par cm².
- F — énergie libre de HELMHOLTZ du système.
- j(T) — somme d'état moléculaire (vibration, rotation, électronique).
- k — constante de BOLTZMAN.
- lz — nombre de premiers voisins d'une molécule dans la même couche.
- (l + 2 m)z — nombre de premiers voisins d'une molécule dans du liquide.
- mz — nombre de premiers voisins d'une molécule dans une couche adjacente.
- N — Nombre total de molécules dans le système.

N' nombre de molécules en phase liquide.
N'' nombre de molécules en surface.
N_s nombre de cellules superficielles.
Q somme d'état du système.
r distance entre deux molécules.
r^* distance à laquelle se produit le minimum de l'énergie d'interaction ($= \varepsilon^*$) entre deux molécules (cf. fig. 1).
S^s entropie superficielle par cm².
T température absolue.
v volume par molécule (V/N).
V volume du système.
α $= \left(\frac{v^*}{v}\right)^2$
γ constante de structure géométrique ($\sqrt{2}$ pour une structure cubique à faces centrées).
ε^* Minimum de l'énergie d'interaction de deux molécules.
$\varepsilon(r)$ Energie d'interaction de deux molécules.
θ $= \frac{N}{N_s}$ fractions des cellules occupées en surface.
Λ_* $= z \mid \varepsilon^* \mid$
λ énergie potentielle d'une molécule [cf. form. (1.2)].
σ tension superficielle.
σ^* tension superficielle réduite (cf. 3.12).
Ψ' volume libre en phase liquide (cf. 4.1).
Ψ''_o volume libre en phase superficielle (cf. 5.2).
Ψ''_n volume libre d'une molécule superficielle entourée de n lacunes voisines (cf. 5.5 et 5.6).
ω aire moléculaire.
Ω aire de la surface libre.

RÉFÉRENCES

(1) M. J. Rocard. — *J. Phys. et Radium*, **7**, 4, p. 533 (1933),
(2) J. G. Kirkwood et I. F. P. Buff. — *J. Chem. Phys.*, 17. p. 338 (1949).
(3) Lennard Jones et Devonshire. — *Proc. Roy. Soc.*, A 163, 53 (1937), A 165, 1 (1938).
(4) R. H. Fowler et E. A. Guggenheim. — *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press (1939).
(5) J. W. Belton et M. G. Evans. — *Trans. Farad. Soc.*, **37**, 1 (1941).
(6) I. Prigogine et V. Mathot. — *J. Chem. Phys.*, **20**, 49 (1952).
(7) R. H. Wentorf, R. J. Buhler Jr, J. P. Hirschfelder, C. F. Curtiss. — *J. Chem. Phys.*, **18**, 1484 (1950).
(8) J. Janssens et I. Prigogine. — *Physica*, **16**, 895 (1950).
(9) R. Defay et I. Prigogine. — *Tension superficielle et Adsorption*, Desoer, Liège (1951).
(10) J. Stephan. — *Wied. Ann.*, **29**, 655 (1896).
(11) R. Haul. — *Zsch. Phys. Chem.*, B., **53**, 331 (1943).

SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES MÉLANGES SULFURE DE CARBONE - ACÉTONE

I. - Viscosité

par Pierre TERRA et René A. PARIS
Laboratoires de la Faculté des Sciences et des Facultés libres de Lyon

Manuscrit reçu le 29-4-52

RÉSUMÉ

Opérant sur des produits soigneusement purifiés, les auteurs ont déterminé à 10, 15, 20 et 25° C les viscosités des mélanges CH_3COCH_3-CS_2 et ont trouvé les résultats nettement différents des données antérieures de la littérature. Les courbes de viscosité en fonction de la composition moléculaire accusent, pour les quatre températures étudiées, un léger minimum correspondant à une fraction molaire en CS_2 voisine de 0,2.

On sait l'intérêt que présente, dans la mise en solution de hauts polymères tels que les chlorures de polyvinyle, certains solvants mixtes comme le mélange sulfure de carbone-acétone. Une étude approfondie de ces phénomènes, dont les premiers résultats ont été publiés ailleurs (1), exigeait une connaissance précise des principales propriétés physiques de ces mélanges. Nous examinerons, dans ce premier article, comment varie leur viscosité en fonction de la composition et de la température.

Une première série de résultats obtenue par Faust (2) était en désaccord avec les déterminations ultérieures de Yajnik, Bhalla, Talwar et Soofi (3) dont les courbes de viscosité en fonction de la composition sont, à 15° et 25° C, assez tourmentées et, par conséquent, peu vraisemblables.

Produits utilisés et critères de pureté.

Nous inspirant d'une technique déjà utilisée (4), nous avons purifié l'acétone par une ébullition sous reflux de plusieurs heures en présence de permanganate. Le produit séché sur K_2CO_3 a été distillé ensuite avec une bonne colonne Gadatzkin dans un appareil entièrement rodé.

Pour le sulfure de carbone Pirlot (5) recommande une distillation sur colonne de charbon activé granulé sur lesquelles s'adsorbent les impuretés polaires. Nous avons obtenu un produit excellent en effectuant deux distillations successives sur une colonne de chaux sodée granulée.

Les critères de pureté de nos produits : point d'ébullition, densité, indice de réfraction, viscosité sont indiqués dans le tableau I comparativement aux données de référence du Bureau International d'Etalons physico-chimiques (Bruxelles) et publiées en particulier par Timmermans (6).

Tableau I

		$T_{eb}/760$ °C	d_4^{20}	n_D^{20}	$\eta_{20}\cdot 10^5$ poises
Acétone	Nos valeurs	56.2	0.7906	1.3589	323
	Timmermans	56.20	0.79066	1.35907	322
Sulfure de carbone	Nos valeurs	46.2	1.2660	1.6278	365
	Timmermans	46.25	1.26612	1.62789	363

Détermination des viscosités.

Nous avons utilisé un viscosimètre à tube capillaire (fig. 1) spécialement étudié pour éviter tout changement de composition des mélanges volatils pendant les mesures. A cet effet, le liquide à étudier est enfermé dans un tube T portant à sa partie supérieure un bouchon rodé dans lequel est soudé le tube capillaire. Ce dernier communique avec un robinet à quatre voies permettant de mettre en communication avec l'extérieur soit le tube T, soit le tube capillaire, soit enfin de relier le tube T avec l'intérieur du tube capillaire, en isolant le tout de

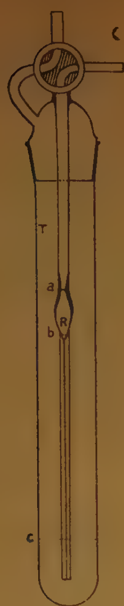


Fig. 1.

l'extérieur. Les voies de ce robinet étaient assez larges pour éviter toute perturbation due à la viscosité de l'air. Afin d'éliminer en outre les erreurs dues aux forces capillaires des liquides étudiés, le tube du viscosimètre est rétréci au niveau du trait de repère supérieur a, ce qui lui donne une section sensiblement égale à celle existant au niveau du trait inférieur b. La forme allongée du réservoir R évite la création de tourbillons pendant l'écoulement.

En utilisant un capillaire de 20 cm. de longueur et d'un diamètre au plus égal à 0,2 mm., l'écoulement du liquide était linéaire et nous pouvions appliquer sans correction la formule de Poiseuille :

$$\eta = \frac{\pi R^4 \, p \, t}{8 \, l v}$$

η = viscosité, p = pression réalisant l'écoulement, t = durée d'écoulement, v = volume du liquide écoulé, l = longueur du capillaire, R = rayon du capillaire. Avant chaque série de mesures, le viscosimètre était étalonné avec de l'eau bidistillée. En désignant alors par η_0 la viscosité de l'eau et le temps d'écoulement t_0 pour l'eau à cette température, on peut écrire :

$$\eta/\eta_0 = p/p_0 \times t/t_0$$

et, puisque pour des volumes égaux de liquide placés dans le même appareil, la loi de variation de la pression au cours de l'écoulement demeure la même, on a $p/p_0 = d/d_0$, d et d_0 étant les densités respectives du liquide étudié et de l'eau.

Par suite, en posant :

$$K = \frac{\eta_0}{d_0 \; t_0}$$

constante déterminée par la mesure effectuée avec l'eau, la viscosité cherchée est donnée par :

$$\eta = K \times d \times t$$

Pour opérer sur des volumes de liquide toujours identiques, on versait dans le tube T une quantité de liquide telle que, à la température de la mesure, le niveau atteigne toujours le même trait de repère c.

Avant chaque série de mesures, l'appareil était soigneusement lavé au mélange sulfo-chromique, rincé abondamment à l'eau distillée, puis à l'acétone et enfin séché dans un courant d'air chaud et filtré.

Le réservoir R du capillaire n'était pas rempli par aspiration en raison de la volatilité de nos mélanges, mais par insufflation d'azote sec et filtré dans le tube T. La mesure était ensuite effectuée en isolant grâce au robinet supérieur, le tube T et le tube capillaire de l'extérieur. La température était maintenue constante pendant toutes les mesures au 1/50° de degré, grâce à un bain d'eau thermostatisé.

Résultats.

Nous avons rassemblé dans le tableau II les résultats de nos déterminations de viscosité à 10, 15, 20 et 25° C, pour les mélanges dont la composition est indiquée par la fraction molaire en CS_2 : f_{cs_2}.

Tableau II

f_{CS_2}	$\eta_{10} \times 10^5$	$\eta_{15} \times 10^5$	$\eta_{20} \times 10^5$	$\eta_{25} \times 10^5$
0.000	352.5	338	323	310
0.035	343.5	333.5	320	306.5
0.0107	335.5	327.5	316	302.5
0.467	334	325	315	301.5
0.202	333	324.5	314	301
0.304	334	325	316	301.5
0.408	—	—	319	—
0.498	342.5	334.5	324	310
0.633	353	344.5	332.5	318.5
0.762	—	—	343	—
0.890	382	369	354	336.5
1.000	396	382	365	345

Comme en témoigne la figure 2, où nous avons reporté, en plus de nos propres valeurs, celles de la

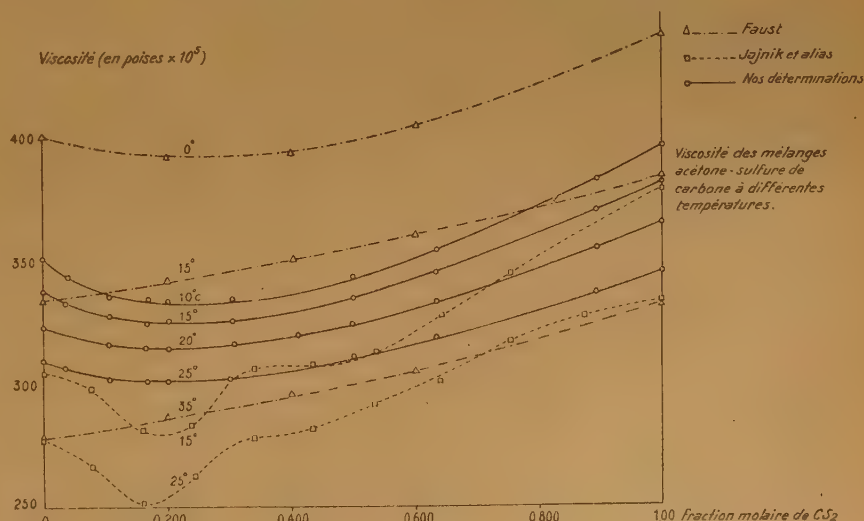


Fig. 2.

littérature ([2], [3]) nous constatons que, pour chaque température étudiée, la viscosité des mélanges passe par un minimum situé au voisinage de $f_{CS_2} = 0{,}2$ et ce minimum est d'autant mieux marqué que la température est plus basse. Nos courbes sont beaucoup plus régulières que celles données antérieurement et il est certain que les valeurs indiquées par nos prédécesseurs sont entachées d'erreurs notables puisque déjà, pour les constituants purs, leurs chiffres s'écartent des valeurs de référence de TIMMERMANS.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. CORBIÈRE, P. TERRA et R. PARIS. — *J. Polymer Sc.*, **8,** 1952, p. 101.
(2) O. FAUST. — *Z. phys. Chem.*, **79,** 1912, p. 97.
(3) N. A. YAJNIK, M. D. BHALLA, R. C. TALWAR et M. A. SOOFI. — *Z. phys. Chem.*, **118,** 1925, p. 305.
(4) M. A. ROSANOFF et C. W. EASLEY. — *J. Am. Chem. Soc.*, **31,** 1909, p. 953.
(5) G. PIRLOT. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **56,** 1947, p. 291.
(6) J. TIMMERMANS. — *Physico Chemical Constants of Pure Organic Compounds*, Elsevier Publ. Comp. (1950).

OBSERVATIONS CONCERNANT LA CROISSANCE HÉLICOIDALE DE CRISTAUX DE CARBURE DE SILICIUM

par S. AMELINCKX
Geologisch Instituut, Laboratorium voor Kristalkunde Rozier, 6,
Gand (Belgique)

Manuscrit reçu le 25-3-52

SOMMAIRE

Dans le présent article, nous donnons une étude plus détaillée des phénomènes de croissance dus aux dislocations hélicoïdales, observées sur des cristaux de carbure de silicium. Deux hypothèses émises par Burton et Cabrera concernant la cinématique des fronts de croissance sont vérifiées, la seconde permet l'explication des phénomènes observés. L'expression donnée par les mêmes auteurs pour la vitesse de croissance en fonction du rayon de courbure des fronts de croissance est également vérifiée.

Quelques cas d'interaction entre spirales sont ensuite analysés. L'interaction d'une spirale dominante avec une dislocation dominée est discutée. Nous mettons en évidence les relations entre croissance hélicoïdale et polytypisme. Des données statistiques concernant la probabilité relative de dislocations de différentes forces montrent que cette probabilité diminue avec la valeur du vecteur de Burgers ; la proportion de dislocations à grand vecteur de Burgers augmente avec la température. En appendice, une déduction plus exacte est donnée pour une formule déduite dans un travail précédent (1).

1. — Introduction.

Dans un article précédent (1), nous avons considéré théoriquement la croissance hélicoïdale des cristaux et discuté quelques résultats d'examens microscopiques et interférométriques de cristaux de carbure de silicium de la variété 15 R et 6 H, types que l'on rencontre presque exclusivement dans le carborundum industriel. Bien que des spirales de croissance ont maintenant été observées sur des cristaux d'un certain nombre de substances, le carborundum reste le matériel le plus indiqué pour l'étude des figures de croissance dues aux dislocations. Dans le présent article, nous en donnons une étude plus détaillée. De plus, nous avons étendu nos recherches à d'autres types de carbure de silicium. L'ensemble de ces observations nous permet de prouver que la théorie de la croissance hélicoïdale (2) est à même d'expliquer en détail les figures de croissance les plus complexes.

2. — Méthodes d'observations et de mesures.

A. La méthode d'observation microscopique a déjà été décrite en détail ; l'interférométrie à réflexions multiples (3) permet de mesurer l'épaisseur des couches de croissance avec une précision de l'ordre de $\lambda/40$ ou de 1 Å par marche en mesurant le dénivellement produit par un nombre suffisamment grand de couches.

Toutefois, nous avons souvent employé une méthode interférométrique plus simple, qui, sans donner l'extrême précision de la méthode précédente, peut rendre de grands services. Elle consiste à faire usage des nombreuses cavités ou inclusions internes existant dans le carborundum et dont la signification sera discutée ailleurs. Celles situées assez près de la surface libre du cristal apparaissent coloriées en lumière polychromatique par interférence multiple de la lumière dans la mince couche cristalline qui les recouvre. L'homogénéité de cette coloration, extrêmement sensible aux variations d'épaisseur, indique un bon parallélisme avec les faces (0001) supérieures. En lumière monochromatique, les variations de niveaux se traduisent par une variation de l'intensité observée, ce qui permet des mesures. En effet, en comptant le nombre de marches nécessaires pour reproduire une intensité égale, nous avons une différence de chemin optique correspondante à $\frac{\lambda}{2}$, d'où l'on peut déduire la hauteur d'une marche par la relation $h = \lambda/2\,n\mathrm{N}$. (N (*) : nombre de marches ; n : indice de réfraction du carborundum suivant l'axe c : 2,63 ; λ = 5.470 Å).

Un exemple est montré sur la figure 12, la marche dans ce cas est de 170 Å. Cette méthode est particulièrement commode pour les marches assez grandes pour permettre l'observation sans argenture ; elle a été particulièrement utile pour obtenir des données statistiques concernant la hauteur des marches.

(*) N'est pas nécessairement un nombre entier.

Nous avons pris soin de confronter des résultats obtenus par les deux méthodes ; ceux-ci étaient identiques.

B. La variété des cristaux à examiner a été établie, soit par des méthodes goniométriques pour les cristaux à faces bien développées, soit par des diagrammes de WEISSENBERG, l'axe de rotation étant l'axe *a*. Pour déterminer la structure de la couche superficielle, nous avons fait, dans quelques cas, des diagrammes de LAUE en retour, le faisceau incident étant normal à la face *c* à étudier.

3. — CINÉMATIQUE DES FRONTS DE CROISSANCE.

a) *Discussion de résultats théoriques.*

Revenons d'abord sur quelques données théoriques nécessaires pour interpréter l'allure des fronts de croissance. BURTON et CABRERA ont adopté deux hypothèses différentes pour le calcul de la vitesse des fronts de croissance monomoléculaires, notamment :

1) le courant d'atomes incorporé par seconde dans une marche est égal au courant d'atomes qui condense par seconde sur la surface comprise entre la marche considérée et celle qui la précède ([4]) ;

2) le courant d'atomes incorporé par seconde dans une marche est égal au courant d'atomes qui est adsorbé par seconde à la surface sur une bande de largeur 2 x_s située symétriquement des deux côtés de la marche (x_s = parcours libre des atomes adsorbés à la surface ([5]).

La première hypothèse implique qu'il est impossible que deux fronts de croissance se rattrapent. En effet, on en déduit que le courant qui alimente le front supérieur doit diminuer graduellement à mesure qu'il s'approche de celui qui le précède. Or, nous avons précisément observé la jonction de couches simples avec formation résultante de couches multiples. Dans ce cas, l'intervalle qui sépare les fronts est plus grand que dans le cas d'une couche simple (fig. 29). Il en résulte que la vitesse de croissance paraît être en première approximation inversement proportionnelle à la hauteur de la marche. Ceci peut être expliqué à l'aide de la seconde hypothèse puisque dans ce cas une couche multiple reçoit le même apport de matière qu'une couche simple, mais en nécessite une plus grande quantité pour avancer de la même distance.

BURTON et CABRERA ont démontré que la vitesse de propagation $v(\rho)$ d'un front de croissance de rayon de courbure ρ est donné par :

$$v(\rho) = v_{\infty} \; (1 - \rho_c/\rho)$$

où v_{∞} est la vitesse de propagation d'un front rectiligne et ρ_c le rayon du germe critique à deux dimensions ([5]). Cette relation peut être aisément contrôlée. En effet, si nous admettons que la rotation de l'arête exposée est uniforme, l'intervalle de temps entre le passage à un point donné de la surface de deux spires successives doit être constant. De ce fait, l'espacement des spires à un certain point est une mesure pour la vitesse de propagation à ce point. Admettons que pour un point de la surface, la vitesse de croissance est en première approximation mesurée par l'espacement des spires adjacentes. Si nous prenons le point situé sur une spire n, nous pouvons avoir une bonne approximation de la vitesse de croissance en ce point en prenant la moyenne arithmétique de l'espacement des spires n et $n - 1$ d'une part, et $n + 1$ d'autre part. Comme on peut mesurer, d'autre part, le rayon de courbure du front de croissance considéré, nous avons tous les éléments pour vérifier la formule directement en portant $Av(\rho)$ en abscisse et B/ρ en ordonnée (A et B coefficients de proportionnalité).

Ceci a été fait pour un nombre de spirales qui, visiblement, n'avaient pas été perturbées au cours de leur développement. Comme nous obtenons une droite, la loi semble être une bonne approximation ; un graphique typique est montré sur la figure 1.

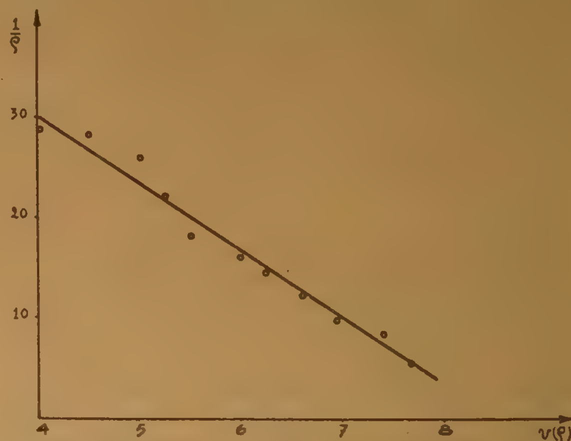


Fig. 1. — Relation entre la vitesse de croissance $v(\rho)$ et le rayon de courbure ρ des fronts de croissance, comme déduite de la forme des spirales. (Les unités sont arbitraires, puisque la valeur de $v(\rho)$ n'est connue qu'à un facteur près.)

b) *Vitesse de croissance normale, interaction entre spirales.*

Comme nous l'avons déjà signalé, le calcul de la vitesse de croissance normale (vitesse normale à la face), d'une face donnée, ne dépend non seulement

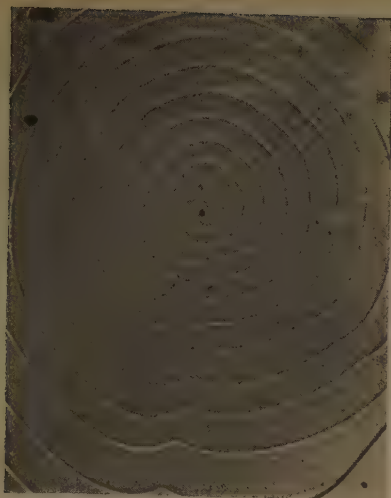

Fig. 9. (210 x)


Fig. 10. (55 x)

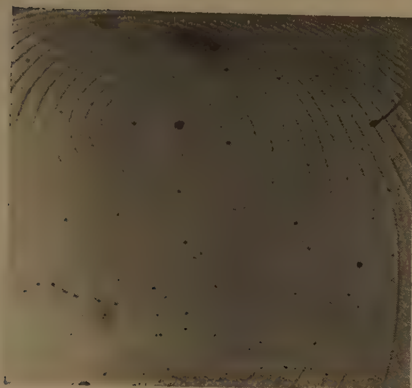
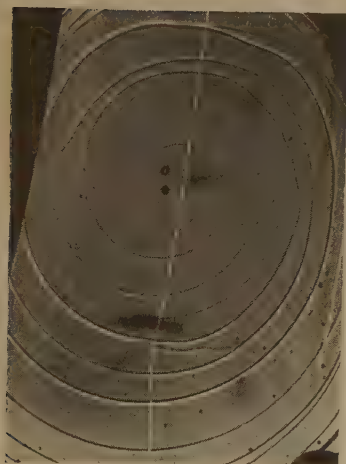
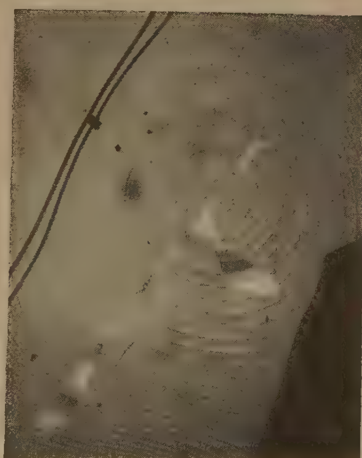
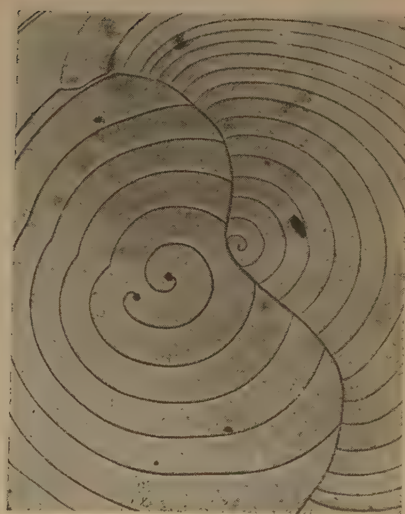

Fig. 31. (150 x)


Fig. 14. (110 x)


Fig. 13. (120 x)


Fig. 12. (100 x)


Fig. 11. (80 x)

de la sursaturation, mais aussi du nombre du signe et de la situation des dislocations l'une par rapport à l'autre et par rapport aux arêtes du cristal. En effet, FRANK ([2], [5]) a démontré que deux dislocations de signes opposés, situés à une distance inférieure à 2 ρ_c ne donnent lieu à aucune croissance ; si la distance est, au contraire, supérieure à 2 ρ_c, il y a formation de fronts de croissance fermés, et l'activité des deux dislocations est égale à peu près à celle d'une seule dislocation (fig. 11, 16, 23). Si la distance des dislocations jusqu'à l'arête du cristal est inférieure à 2 ρ_c, il n'y a pas de croissance à partir de cette dislocation.



Fig. 2. — Interaction entre trois spirales, dont deux d'un signe et une du signe contraire.

Il convient donc de faire une analyse des différentes situations qui peuvent se présenter. Nous avons déjà traité les cas les plus simples dans notre communication précédente, notamment les cas qui peuvent se présenter par suite de l'interaction de deux spirales. Quelques cas intéressants plus complexes seront analysés en détail à présent.

Discutons d'abord le cas de la figure 9. La croissance de la face est gouvernée par trois spirales, deux d'un signe et une d'un signe contraire. La croissance s'effectuera selon le schéma représenté sur la figure 2 ; les chiffres indiquent les stades successifs d'un cycle. Simultanément chacune des branches de la spirale double sera attachée à la dislocation simple de signe contraire. L'activité du groupe est environ 2 (sans tenir compte de l'épaisseur des couches). Dans la position 3 des angles rentrants se forment. Ceux-ci seront vite remplis puisque ces parties concaves sont des endroits où l'adjonction de nouvelles unités de croissance est fortement facilitée. Cette élimination de parties concaves se fait avec plus de facilité quand le front de croissance est orienté de manière à ce que sa vitesse de croissance normale est maximum ; par contre, quand l'orientation est telle que cette vitesse est minimum, l'élimination se fait lentement ou pas du tout.

Le cas montré sur la figure 14 forme une autre combinaison de trois spirales, cette fois-ci toutes de même signe. Le mouvement des fronts de croissance est représenté par le schéma de la figure 3. L'activité du groupe est d'environ 3. Comme on le voit, le

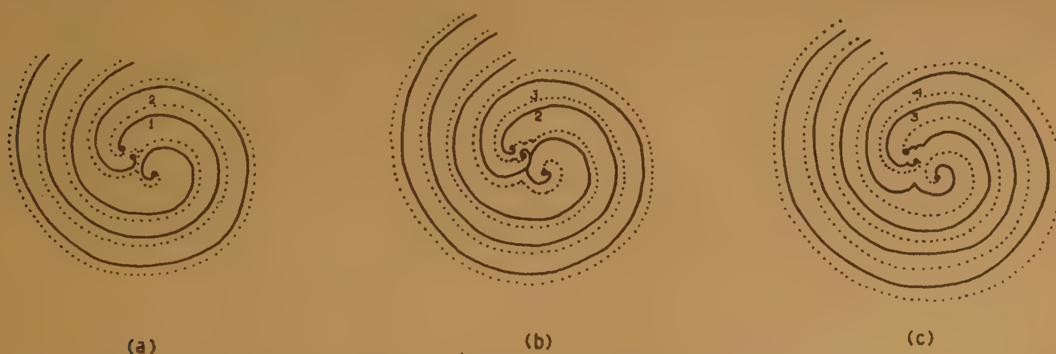


Fig. 3. — Interaction entre trois spirales de même signe dont les centres sont à une distance inférieure à $2\pi\rho_c$.

centre d'une spirale change constamment, une spirale donnée sera attachée successivement aux trois centres. Tout se passe comme si une spirale donnée faisait le tour des centres du groupe de dislocations dans le sens de rotation des spirales.

Un troisième cas, où interviennent trois spirales, est visible sur le cliché 13 ; le mécanisme de l'échange des centres est illustré par le diagramme 4, chaque spirale sera successivement attachée au centre simple et au centre double. Un autre cas à interaction de trois spirales se voit sur le cliché 10 ; ici, la distance entre dislocations est trop grande ($>2\pi\rho_c$) pour qu'un échange de centres ait lieu.



Fig. 4. — Interaction entre trois spirales de même signe dont une double et une simple.

c) *Comportement de fronts de croissance devant des obstacles.*

Les obstacles qui peuvent se présenter sont ou bien d'autres dislocations ou bien des cristaux implantés sur le cristal considéré.

Comme déjà mentionné auparavant et comme d'ailleurs prévu par la théorie, certaines dislocations restent inactives dans la génération de couches de croissance. Elles sont dominées, leur seule activité consiste à perturber les fronts de croissance émis par les dislocations dominantes.

Nous avons trouvé qu'il faut considérer trois cas d'interaction bien distincts. Appelons $\bar{b}_1$, le vecteur de Burgers de la dislocation dominante et $\bar{b}_2$ celui de la dislocation dominée.

Examinons d'abord le cas $|\bar{b}_1| = |\bar{b}_2|$, celui-ci est le seul possible quand les couches sont monomoléculaires, comme c'est le cas pour le béryl ([6]). L'interaction est représentée en trois phases par le schéma 5. Quand la couche s'approche de la dislocation, il y a une légère répulsion. Une partie du front de croissance principal sera maintenant attachée à son tour à la dislocation dominée ; l'autre partie se raccordera au front de croissance qui, avant, était attaché à la dislocation. Ce cycle se répète pour chaque front de croissance. Le seul résultat de la perturbation est une légère déformation du front. Une partie concave se forme qui est vite éliminée pourvu que le front soit orienté dans une direction favorable. Différentes phases de ce cycle sont visibles sur les clichés 27 et 30. Sur le cliché 27, on remarque, par exemple, la répulsion.

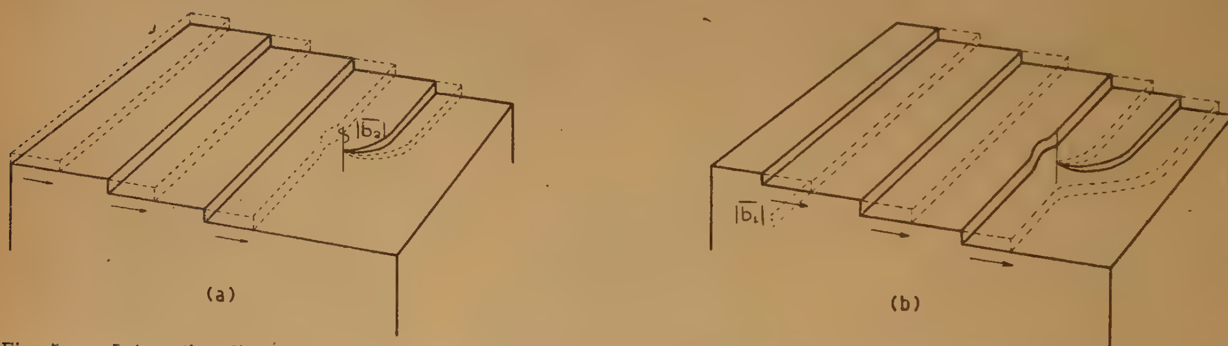
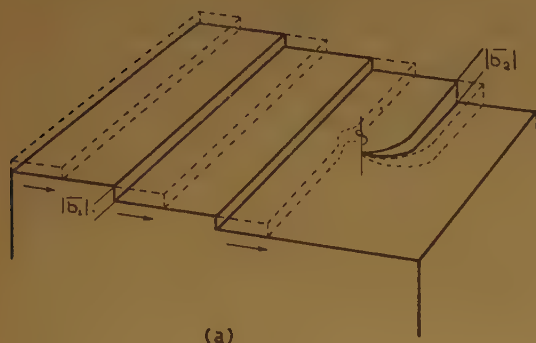


Fig. 5. — Interaction d'une série de fronts de croissance émise par une dislocation dominante, avec une dislocation dominée de même force ($|\bar{b}_1|=|b_2|$).

Quand $|\bar{b}_1| < |\bar{b}_2|$, le mécanisme décrit est légèrement modifié. Ce cas ne peut arriver que quand les couches sont multiples, comme il est d'ailleurs fréquent pour le carborundum. Les différentes phases de ce mécanisme sont représentées par le diagramme 6, qui est fait, pour simplifier les choses, dans l'hypothèse que la couche qui arrive est la première qui rencontre la dislocation. Le front de croissance principal ne peut se raccorder qu'à la partie inférieure du front, attaché à la dislocation dominée ; la partie supérieure (épaisseur $|\bar{b}_2| - |\bar{b}_1|$) reste attachée à la dislocation. Le résultat de cette interaction est la création de marches résiduelles, dont les hauteurs sont alternativement $|\bar{b}_2|$ et $|\bar{b}_2| - |\bar{b}_1|$, et qui joignent les spires successives de la spirale. Ces marches résiduelles forment une ligne en zig-zag. Si $|\bar{b}_1| \ll |\bar{b}_2|$ cette ligne sera approximativement symétrique (fig. 6 *bis*, *a*). Suivant que les valeurs de $|\bar{b}_1|$ et $|\bar{b}_2|$ diffèrent de moins en moins, l'asymétrie de la ligne en zig-zag sera d'autant plus prononcée (fig. 6 *bis*, *b*).



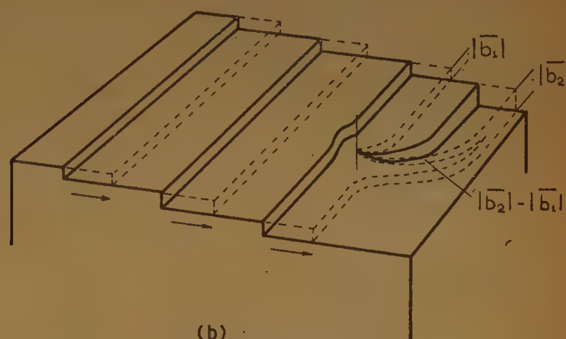


Fig. 6. — Interaction d'une série de fronts de croissance émise par une dislocation dominante, avec une dislocation dominée de force supérieure ($|\bar{b}_1| < |\bar{b}_2|$).

Pour le cas $|\bar{b}_1| > |\bar{b}_2|$ le mécanisme d'interaction est représenté par le schéma 7. La partie inférieure (d'épaisseur $|\bar{b}_2|$) du front principal se raccorde maintenant au front, attaché avant à la dislocation dominée. L'autre partie du front principal reste ancrée à la dislocation. Ceci résulte dans la formation d'une ligne en zig-zag ; les parties successives de cette ligne ont, dans ce cas, comme épaisseur: $|\bar{b}_2|$ et $|\bar{b}_1| - |\bar{b}_2|$. L'aspect est donc comme sur la figure 7 *bis*. Cette fois-ci, le cas symétrique est réalisé quand $|\bar{b}_2| = \frac{1}{2} |\bar{b}_1|$.

Les deux derniers cas sont visibles sur le cliché 30 ; on peut faire la distinction en remarquant que dans le premier cas une des composantes de la ligne en

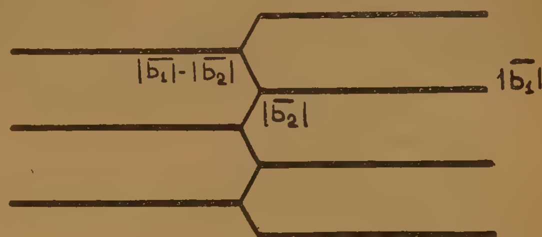
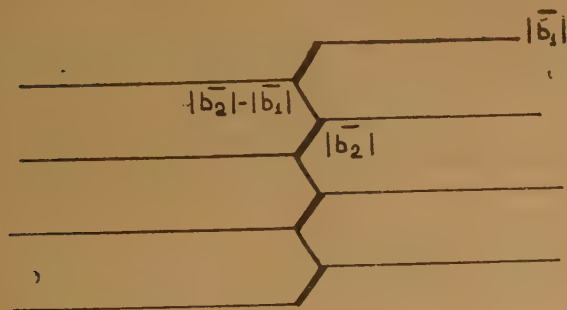


Fig. 7 *bis*.



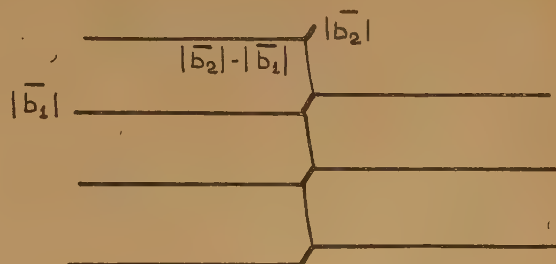


Fig. 6 *bis*.

zig-zag est inférieure en épaisseur au front principal, tandis que l'autre est supérieure. Dans le second cas, les deux composantes sont inférieures en épaisseur au front principal. Sur le cliché 22, le phénomène est légèrement compliqué à cause du fait que le groupe de dislocations dominant est composé de trois dislocations, dont seulement deux ont des vecteurs de BURGERS de valeur égale, le troisième vecteur étant plus grand que les deux autres.

Jusqu'à présent, nous n'avons considéré que des spirales dominées simples, ceci est en général le cas ; nous avons cependant également observé des spirales dominées doubles et même triples. Le mécanisme de passage de ces dislocations triples est analogue à celui décrit pour une dislocation simple. Chacune des branches de la spirale triple sera successivement détachée de la dislocation ; et remplacée par une partie du front de croissance principal. La période d'un cycle complet sera évidemment plus grande.

Dans les cas qui précèdent nous avons supposé implicitement que les deux dislocations étaient parfaites ; dans le cas où une des dislocations est imparfaite par rapport à la structure générée par l'autre, le front de croissance est coupé en deux parties par la dislocation dominée ; les deux parties sont constituées par des polytypes différents et peuvent croître à des vitesses différentes (fig. 30).

L'interaction de spirales de même signe, dont les centres sont à une distance supérieure à $2\,\pi\rho_c$, donne également lieu à des marches résiduelles, si les vecteurs de BURGERS diffèrent. La marche résiduelle est attachée à la dislocation la plus forte et va jusqu'aux arêtes du cristal (fig. 30).

Un cas typique d'interaction avec un obstacle est montré sur la fig. 26 ; un groupe de trois spirales est situé près d'un petit cristal implanté perpendiculairement à la face. Un front de croissance est d'abord attaché à la dislocation simple (1) par exemple, puis il sera attaché à la dislocation double (2) ; au moment où le front touche l'obstacle, il sera séparé en deux parties, une partie limitée par le point (2) et le cristal et une autre partie attachée à l'obstacle. Cette dernière partie parcourera le périmètre de l'obstacle et sera, à la fin, de nouveau attachée au point 1, après quoi le cycle se répète. Le petit cristal s'est donc formé en somme sur la région d'émergence d'un groupe de dislocations. Ce phénomène a été constaté plusieurs fois.

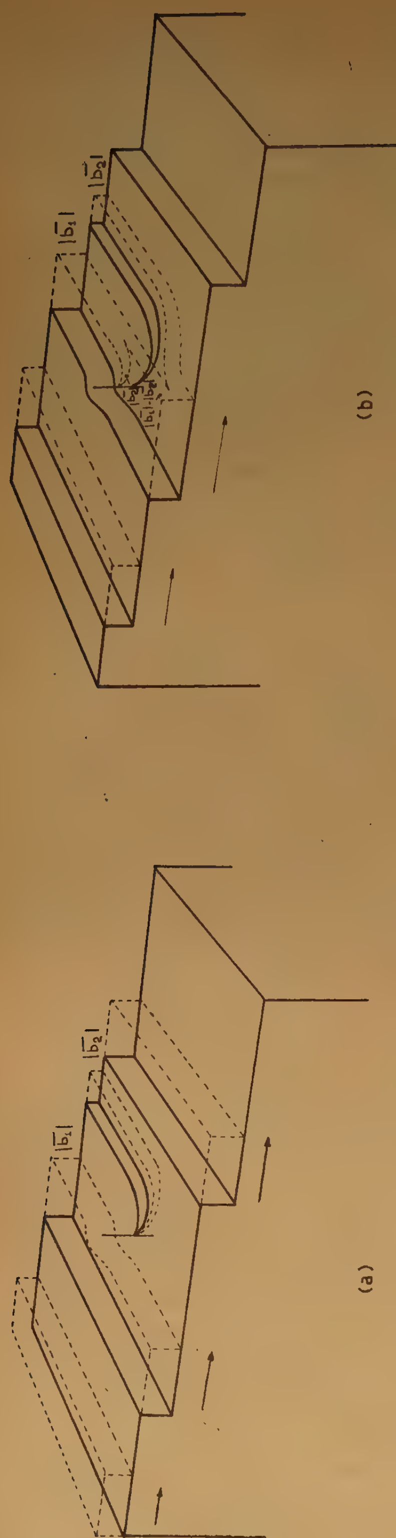


Fig. 7. — Interaction d'une série de fronts de croissance émise par une dislocation dominante, avec une dislocation dominée de force inférieure ($|\bar{b}_1| > |\bar{b}_2|$).

d) *La subdivision et la jonction de fronts de croissance.*

Sur différents spécimens, nous avons remarqué que les fronts de croissance multiples peuvent se diviser dans leurs composantes. Ces circonstances sont *e.a.* comme sur le cliché 10, la fusion de couches

de croissance émises par deux centres de croissance différents ; souvent, le passage d'une autre dislocation suffit pour déclencher la subdivision (fig. 31). On remarquera que toutes les couches simples de la figure 31 ne sont pas équivalentes puisque leur diagramme polaire diffère. Il y a quatre couches d'une certaine symétrie et une cinquième couche qui diffère. Ce comportement n'est pas explicable par l'hypothèse que les couches observées sont du type 6 H. Le substrat, c'est-à-dire la masse du cristal, était cependant de ce type. Cela nous fait supposer que les couches superficielles peuvent appartenir à un autre type que le reste du cristal. Il est d'ailleurs connu que les différentes variétés du carbure de silicium se trouvent entremêlées dans un même cristal. Ceci peut être expliqué en admettant l'instabilité des dislocations qui déterminent la croissance.

Le cliché 29 montre un cas intéressant de réarrangement de couches. La croissance est provoquée par quatre spirales de même signe ; après un tour, elles rencontrent une autre spirale de même signe, mais dont la valeur du vecteur de Burgers est seulement la moitié de celle du groupe dominant. Ceci a pour effet de causer d'une part la jonction des quatre couches, d'autre part (dans la partie droite du cliché) de les grouper deux à deux de sorte qu'il y a des fronts de croissance qui joignent en zig-zag les spires de la spirale. Ce phénomène est facilement explicable à l'aide de raisonnements similaires à ceux du paragraphe *c*.

4. — Dislocations et figures de croissance.

Le rapport direct entre spirales de croissance et dislocations ayant été établi, on peut pour ainsi dire « voir » les dislocations et étudier leur concentration et leur distribution dans le cristal, au moins de celles qui donnent lieu à la croissance. La mesure de la marche donne en outre la valeur du vecteur de Burgers.

a) *Distribution de dislocations.*

En général, les dislocations ne sont pas distribuées d'une façon quelconque sur une face.

Il y a une tendance d'avoir des dislocations de même signe sur une même face. Ceci pourrait être dû au procédé de formation des dislocations. Le carborundum forme, au début de la cristallisation, des cristaux en forme de minces plaques hexagonales ; ces plaques sont facilement déformables ; les tensions causées par suite d'une distribution inhomogène d'impuretés ou par un refroidissement non uniforme suffisent pour former une série de dislocations, forcément la plupart de même signe. La formation des grandes dislocations a probablement lieu lors du dernier stade de la cristallisation. Ceci explique pourquoi la couche superficielle peut différer du substrat ; il suffit notamment que la dislocation soit imparfaite, pour que la couche superficielle soit constituée d'un polytype.

Il y a deux distributions de dislocations caractéristiques.

1) Il y a une tendance pour les dislocations de même signe de se trouver sur une droite. Ceci est montré sur le cliché 24, où il y en a douze de même signe situées sur une même droite. De ce fait, la partie du cristal à droite de la ligne est inclinée par rapport à la partie à gauche de la ligne, d'un angle α donné par la relation :

$$\alpha \simeq tg\,\alpha = |\bar{b}|/d$$

où $|\bar{b}|$ est la valeur absolue du vecteur de Burgers d'une dislocation, et d la distance jusqu'à la dislocation suivante dans la rangée. Dans ce cas particulier cet angle est $\alpha = 2.10^{-3}$ rad.

La formation décrite est ce qu'on appelait « lineage boundary » (7). On accepte, depuis longtemps déjà, que les cristaux ne sont pas parfaits, mais sont, au contraire, constitués par des petits blocs cristallins inclinés l'un par rapport à l'autre. C'est ce qu'on appelait « lineage structure ». Cette conception est donc confirmée et expliquée par la théorie des dislocations. Les limites entre blocs cristallins apparaissent comme des régions disloquées.

2) Dans un certain nombre de cas, on observe des régions où des agglomérations de dislocation sont formées d'une façon très particulière. Il y a un groupe de dislocations d'un certain signe situé sur une droite, et sur la même droite il y a un autre groupe de dislocations de signe contraire. La déformation du réseau correspondant à cette agglomération de dislocations est d'une région de glissement limité (cf. réf. (6). Le cliché 16 peut servir d'exemple, bien que des cas plus typiques ont été observés.

d) *Force des dislocations.*

Nous avons mesuré un grand nombre de vecteurs de Burgers de dislocations hélicoïdales. Les méthodes employées ont été décrites dans le paragraphe 2. Nous avons trouvé, comme il était d'ailleurs plus ou moins à prévoir, que la probabilité d'une dislocation diminue assez vite quand la longueur du vecteur de Burgers augmente. Le tableau suivant donne le résultat de ces statistiques pour deux échantillons différents constitués principalement par la variété 6 H.

DONNÉES STATISTIQUES

Echantillon I

(Degré de polygonisation des spirales : p = 0,7-0,8)

Vecteur de BURGERS (en mailles unités) (d_{0001} = 15 Å)	Nombre d'observations	Fréquence relative
1	115	74 %
2	27	17 %
3-5	5	
5-10	3	—
10-20	2	—
> 20	4	

Echantillon II

(Degré de polygonisation des spirales : $p \leq$ 0,2)

Vecteur de BURGERS en mailles unités	Nombre d'observations	Fréquence relative
1	66	40 %
2	31	18 %
3-5	26	15 %
5-10	15	—
10-20	10	—
> 20	17	—

Comme on le voit, la probabilité d'avoir une dislocation d'une certaine valeur est une fonction décroissante du vecteur de BURGERS. Ces statistiques montrent en outre l'influence de la température. Il y a en effet une relation entre la température et le degré de polygonisation des spirales (1).

Quand la température diminue, le degré de polygonisation augmente. Les statistiques prouvent donc, de façon indirecte, que quand la température augmente, la proportion de dislocations à vecteur de BURGERS multiple augmente.

5. — SPIRALES DE CROISSANCE ET POLYTYPISME.

Indépendamment, plusieurs auteurs ont remarqué environ simultanément l'étroite relation entre la possibilité de polytypisme et la croissance hélicoïdale ([8], [9], [11], [10]). Ce mode de croissance assure, en effet, la continuation d'une suite donnée de couches.

Quand la dislocation est parfaite, elle assure la continuation de la structure du cristal de base. La distance élémentaire est alors égale au, ou un sous-multiple du, vecteur de BURGERS.

Par contre, quand la dislocation est imparfaite, il y a formation d'un polytype dont la distance élémentaire est égale au vecteur de BURGERS.

a) *Spirales en toiles d'araignée.*

Dans des communications précédentes ([1], [11]), nous avons annoncé que dans certaines circonstances le carbure de silicium 6 H peut se développer non pas par des couches de mailles unité, mais par des lamelles de trois couches. Nous avons déjà supposé que ce mode de croissance pourrait probablement être généralisé et étendu aux autres types. Nous avons maintenant constaté que ce mode de croissance est, en vérité, très fréquent. En effet, les cristaux de l'échantillon I qui, après examen, même très attentif ne montrent aucune figure de croissance, montrent en général, après argenture des spirales du type de la figure 15, ou sous une forme plus polygonisée, de la figure 17. Nous avons démontré ([11]) que cette figure de croissance remarquable est due à une différence de symétrie des couches successives.

Des cas intéressants d'interaction entre ces spirales ont maintenant été observés. La figure 15 montre un groupe de spirales de ce genre ; elle consiste en quatre spirales issues du même point ; chaque spirale correspond à la croissance d'une lamelle de trois couches (7 Å). Le vecteur de BURGERS résultant est donc de la longueur de deux mailles unité ; ce groupe domine plusieurs autres dislocations de 7 Å, il est remarquable que toutes ces spirales se présentent, en général, par groupes de deux ou multiples de deux. Ceci est d'ailleurs nécessaire pour que la variété 6 H soit conservée. Un exemple analogue est montré sur le cliché 22. Ici, le centre est bien résolu, nous voyons qu'on a affaire à deux groupes de deux spirales à symétrie ternaire.

La figure 16 montre un cas exceptionnel de deux groupes de huit spirales ; huit d'un signe et huit spirales de signe contraire, formant des plateaux fermés.

b) *Spirales en toiles d'araignée généralisées.*

Les autres types de SiC montrent des modes de croissance qui sont tout à fait analogue à ceux décrit pour le type 6 H. La structure des différents types peut être décrite par un symbole de RAMSDELL-ZDAHNOV ([12]). Ce symbole est, par exemple, 33 pour la variété 6 H, 32 pour la variété 15 R, etc et indique le nombre de déplacements dans le plan $11\bar{2}0$, alternativement à gauche et à droite, de couches successives.


Fig. 15. (375)


Fig. 16. (375 x)

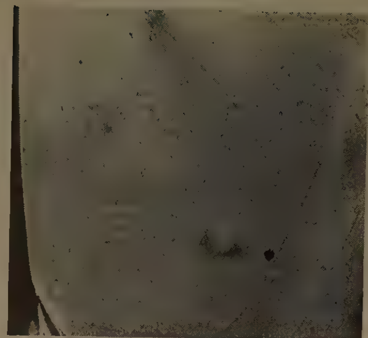
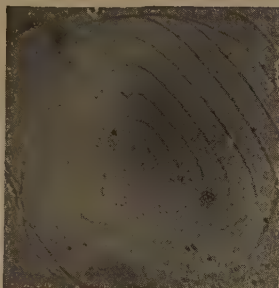

Fig. 17. (120 x)


Fig. 18. (400 x)


Fig. 19. (500 x)

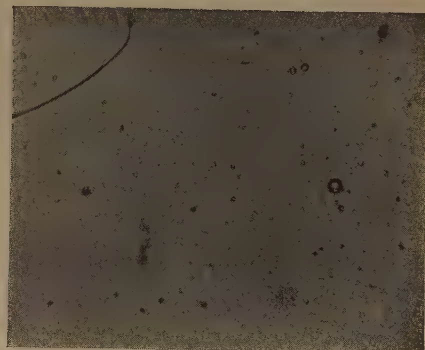
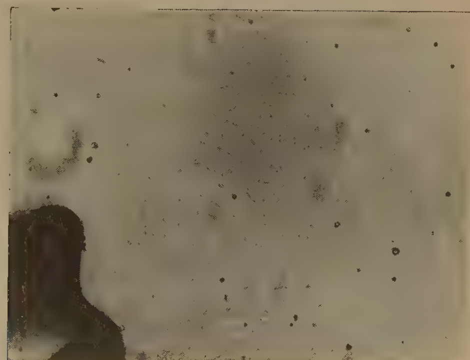

Fig. 20. (180 x)


Fig. 21. (300 x)


Fig. 22. (240 x)

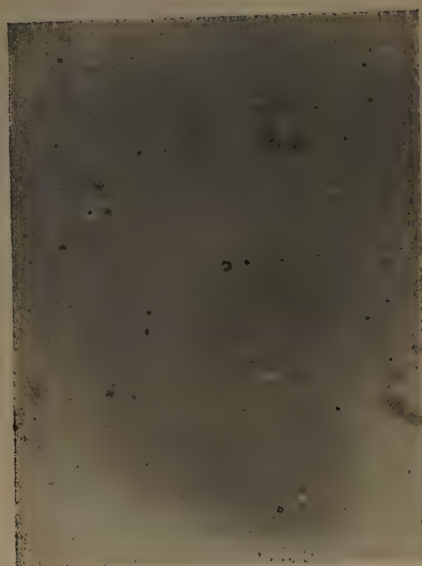

Fig. 23. (125 x)


Fig.. 24 (90 x)

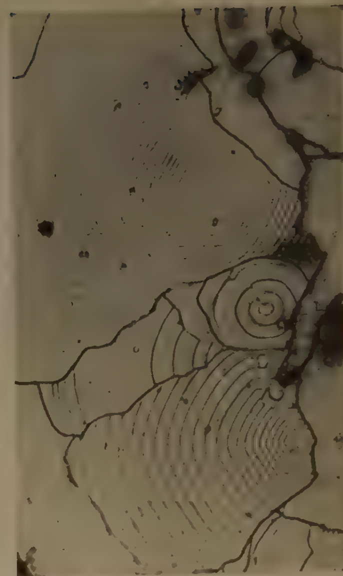
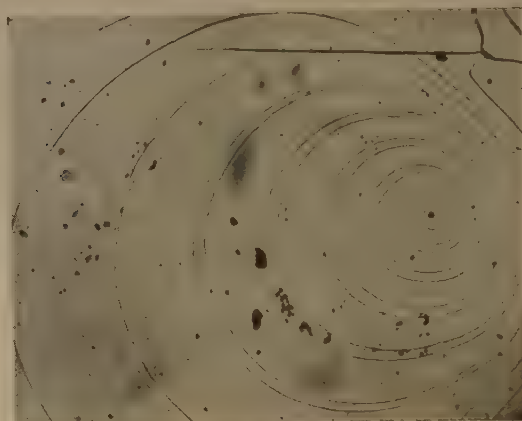

Fig. 25. (80 x)


Fig. 26. (80 x)


Fig. 27. (100 x)


Fig. 28. (80 x)

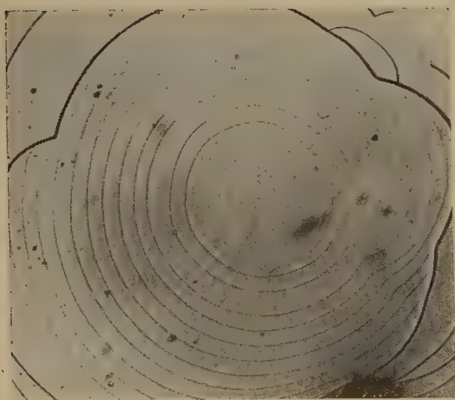

Fig. 29. (90 x)


Fig. 30. (50 x)

La symétrie du diagramme polaire pour la vitesse de croissance d'une couche triple est ternaire ; celle d'une couche double est sénaire. Il va de soi que la succession de couches doubles et triples se traduira dans la forme des spirales de croissance. Un autre facteur qui influencera la forme des spirales est la vitesse de croissance plus grande pour une couche double que pour une couche triple ; une couche triple succédant à une couche double aura donc un espace plus grand devant elle.

Examinons à la lumière de ces considérations le cliché 20. La spirale montrée est constituée par quatre branches. On voit que dans des secteurs alternants de la spirale, les fronts de croissance sont espacés d'une façon régulière. Dans les autres secteurs des fronts de croissance doubles sont groupés deux à deux. Dans le secteur allant du centre au coin inférieur droit du cliché, on voit même des fronts doubles séparés dans leurs composantes, montrant que la symétrie de l'une des couches est hexagonale, les autres étant trigonales. Les couches trigonales sont tournées par rapport à la suivante de 180°. Avec le symbolisme de Ramsdell-Zdhanov, on pourrait décrire cette succession par le symbole 3332, ce qui suggère la structure du type VI ou 33 R. La forme de la spirale montre, pour ainsi dire, la structure du cristal.

Un cas plus compliqué est montré sur le cliché 21. La spirale étant composée de douze branches, les couches successives ne sont pas équivalentes. La périodicité correspond à celle d'un type rhomboédrique à maille énorme.

c) *Mâcles, variété cubique.*

Le cliché 18 montre la face d'un cristal du type 6 H. Il y a deux spirales de signes opposés qui ont toutes les deux la symétrie ternaire, un examen attentif cependant montre que leur orientation diffère de 180°. Des mesures interférométriques étaient impossibles, vu le petit nombre de spires. D'après leur visibilité, nous estimons que ces spirales ont une hauteur de marche de 7 Å. L'interprétation de cette figure est alors claire. Il s'agit de deux dislocations de vecteur de Burgers égales à 1/2(7 Å) (par rapport au réseau du cristal de base 6 H), la couche superficielle générée par ces dislocations pour la plus développée des spirales est, par exemple, A B C, où A, B et C désignent les positions possibles dans un assemblage compact de sphères. Pour la moins développée des spirales, elle est alors A C B, ceci explique en même temps la symétrie ternaire et la différence d'orientation, et ceci est d'ailleurs aussi en accord avec l'épaisseur estimée de la couche. En somme, la couche superficielle du cristal est donc formée par du carbure de silicium du type cubique, avec ceci de particulier que deux régions consistent de matière cristalline en position mâclée l'une par rapport à l'autre. Nous avons ici une illustration visuelle de la formation de mâcles du type cubique sur un substrat d'une autre variété, notamment 6 H. Ceci montre clairement le rapport entre la croissance hélicoïdale et la possibilité de polytypisme. Le cliché 19 montre une spirale d'un autre degré de polygonisation sur la variété cubique.

Un autre exemple de formation de couches en position mâclée est visible sur le cliché 25 (base 6 H, couches superficielles : un type rhomboédrique, marche : ± 210 Å).

d) *Symétrie des spirales.*

On a déduit la multiplicité de l'axe de symétrie d'un cristal en se basant sur la forme des spirales de croissance sur la face perpendiculaire à cet axe ([13]). En faisant cela, il s'agit de prendre certaines précautions. Nous avons en effet pu observer des spirales trigonales parfaites sur des faces *c*(0001) de la variété 6 H, par contre, nous avons remarqué des spirales de croissance hexagonale sur des cristaux du type 15 R.

La forme des spirales dépend donc non pas de la symétrie du cristal entier, mais seulement de la symétrie de la couche croissante. Pour faire des conclusions, il est donc absolument nécessaire de s'assurer si les couches ont l'épaisseur d'une maille unité ; seulement dans ce cas-là, il est possible de tirer des conclusions valables. Il faut de plus s'assurer si la couche superficielle est bien conforme à la masse du cristal. Une autre complication est que la vitesse de croissance d'une couche multiple est déterminée par la couche inférieure.

La figure 23 prouve le caractère hexagonal de l'axe de symétrie pour la variété 4 H (marche : 10 Å ± 1 Å) ; elle montre deux spirales de signe contraire formant des terrasses fermées.

6. — Tubes de dislocations.

Par suite de la grande valeur des vecteurs de Burgers, des dislocations dans le SiC, une forte tension est créée dans ces cristaux autour des dislocations. Afin de diminuer effectivement cette tension, deux phénomènes peuvent se produire.

1) Dissociation d'une grande dislocation en plusieurs dislocations de valeur inférieure ; ces dislocations se trouveraient alors de préférence sur une droite et très près l'une de l'autre, puisque les forces entre dislocations diminuent très vite avec la distance.

2) Formation de dislocations capillaires (tubes de dislocations) ([14]).

Dans le carborundum, le dernier phénomène semble être assez général. Sur les clichés 9 et 10, par exemple, on voit très distinctement que le point d'émergence de la dislocation est marqué par une tache qui doit être interprétée comme le cratère terminal du tube de dislocation. De ces photos, on peut déduire que le diamètre apparent de cette tache augmente avec le vecteur de BURGERS, qui excède 100 Å pour la figure 9 et 300 Å pour la figure 11(*). Le front de croissance coupe le contour du cratère presque orthogonalement.

Il y a aussi des indications que le premier mécanisme se produit. Sur le cliché 24, par exemple, les points d'émergence ne sont, en général, pas marqués par une tache, bien que les vecteurs de BURGERS excèdent certainement 50 Å. Le front de croissance se termine par un petit trait. Nous avons, d'autre part, observé sur des cristaux du type 6 H des groupes de jusqu'à douze spirales parallèles, dont les points d'émergence étaient situés en ligne droite très près l'un de l'autre. Ces observations suggèrent la possibilité du deuxième phénomène.

APPENDICE

Précédemment (*loc. cit.*), nous avons démontré, d'une façon approximative, que :

$$R/\Delta = 1/1 - 2\,k$$

où R est le rayon de courbure d'un front de croissance et la distance du centre ($k = 1/8\ exp\ (\varphi/kT)$.

Nous allons dériver, à présent, une meilleure approximation et retrouver l'ancienne d'une façon plus exacte.

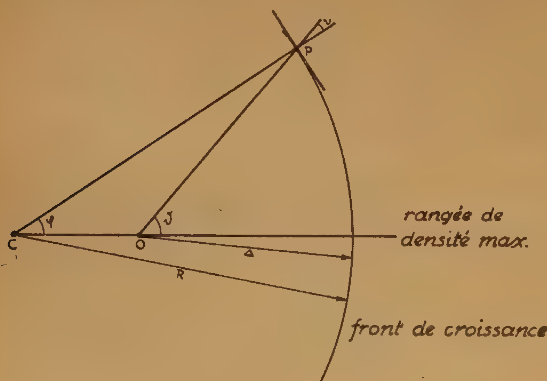


Fig. 8.

(*) La théorie prévoit que le diamètre du tube (et probablement celui du cratère) soit proportionnel au carré du vecteur de BURGERS. La vérification expérimentale à l'aide de microscopie ordinaire est cependant difficile ; des mesures à l'aide de microscopie électronique sont en cours.

Comme anparavant, nous avons :

$$v(\varphi) = v_0/1 - k\varphi^2$$

Nous tenons maintenant compte de l'angle que fait le rayon vecteur avec la normale au front de croissance instantané dont l'équation en coordonnées polaires est $\rho(\theta, t) = 0$. On a :

$$\nu \simeq tg\,\nu = \frac{1}{\rho}\frac{\partial\rho}{\partial\theta} \qquad v_n = v_0/1 - k\varphi^2$$

$$v_\rho = v_n\,sec\,\nu \simeq v_n\left(1 + \frac{\nu^2}{2}\right) \qquad \varphi = \theta - \nu \ \text{(fig. 8)}$$

où v_ρ est la vitesse de croissance suivant le rayon vecteur et v_n la vitesse suivant la normale. Supposant k petit par rapport à l'unité (cela revient à supposer T suffisamment élevée), on a après omission des puissances de k :

$$v_\rho = v_0\left[1 + k\left(\theta^2 - \frac{2\,\theta}{\rho}\frac{\partial\rho}{\partial\theta}\right)\right]$$

$\rho(\theta,t)$ sera alors donné par l'équation intégro-différentielle :

$$\rho(\theta,t) = v_0 t(1 + k\theta^2) - 2\,kv_0\theta\int_0^t \frac{\partial}{\partial\theta}\,ln\,\rho(\theta,\tau)d\tau \quad (1)$$

Avant, nous avons trouvé comme équation approximative :

$$\rho(\theta,t) = v_0 t/1 - k\theta^2 \simeq = v_0 t(1 + k\theta^2)$$

Il paraît donc que cette première approximation est retrouvée quand on néglige l'intégrale dans l'équation (1).

Employant cette première approximation pour le calcul de cette intégrale, on obtient une seconde approximation :

$$\rho(\theta, t) = v_0 t[1 + 2\,k(1 - 2\,k)\theta^2]/1 + k\theta^2$$

Pour le rapport R/Δ, on trouve :

$$R/\Delta = 1/1 - 2\,k(1 - 4\,k) \simeq 1 + 2\,k(1 - 4\,k).$$

Des approximations successives ne donnent rien d'essentiellement nouveau. Les conclusions tirées dans l'article précédent restent d'ailleurs valables ; la dépendance de R/Δ de la température est cependant mieux représentée.

REMERCIEMENTS

J'exprime toute ma reconnaissance au Professeur Dr. W. DEKEYSER pour ses encouragements et pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude, qui fait partie des recherches subsidiées par le « Centre National Belge de Chimie-Physique Moléculaire ».

Je remercie également la « Société d'électrochimie, d'électro-métallurgie et les aciéries électriques d'Ugine » pour l'aimable envoi d'échantillons de SiC.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Amelinckx S. — *Journ. Chim. Phys.*, **48**, 475, 1951.

(2) Frank F. C. — *Disc. Farad. Soc.*, nº **5**, 48, 1949.

(3) Tolansky S. — *Multiple Beam Interferometry of Surfaces and Films.*, Oxf. Univ. Press., 1948.

(4) Cabrera N. et Burton W. K. — *Disc. Farad. Soc.*, nº 5, 41, 1949.

(5) Burton W. K., Cabrera N. et Frank F. C. — *Philosophical Transactions of the Royal Society*, nº 866, vol. **243**, 305, 1951.

(6) Griffin L. J. — *Phil. Mag.*, sér. 7, vol. XLII, 1337, 1951.

(7) Burgers M. J. — *Zeits. f. Krist.*, **89** A„ 195, 1934.

(8) Vand V. — *Nature*, **168**, 783, 1951.

(9) Frank F. C. — *Phil. Mag.*, sér. 7, vol. XLII, 1014, 1951.

(10) Dekeyser W. et Amelinckx S. — *C. R.*, **233**, 1297, 1951.

(11) Amelinckx S. — *Nature*, **168**, 431, 1951.

(12) Ramsdell L. S. — *Amer. Min.*, **32**, 64, 1947.

(13) Kalb G. et Wittborg W. — *Die Naturw.*, 7, 106, 1951.

(14) Frank F. C. — *Acta Cryst.*, **4**, 497, 1951.

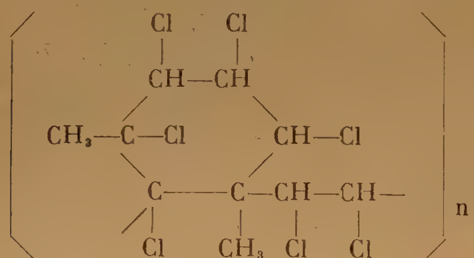
SUR LA STRUCTURE DES CAOUTCHOUCS CHLORÉS

par René ALLIROT et Léon ORSINI

Introduction.

Dans une étude précédente (1), l'un de nous a montré que les produits résultant de l'action prolongée du chlore sur le caoutchouc naturel dissous dans le tétrachlorure de carbone, sont de composition homogène, et répondent à la formule $(C_{10}H_xCl_7)_n$, (x étant compris entre 11 et 13), quelle que soit leur masse moléculaire.

Mais, à cette formule stoechiométrique, peuvent correspondre diverses structures. Certains auteurs (2,3) admettent une formule linéaire dans laquelle les atomes de chlore se seraient fixés par addition et substitution sur la molécule de caoutchouc sans autre modification de structure. Quant à FARMER (4), il propose la formule cyclanique suivante :



On peut d'ailleurs envisager la coexistence de plusieurs types d'enchaînements dans une même macromolécule.

Cette question de structure semble difficile à approfondir par les méthodes chimiques. Par contre, les méthodes physiques sont capables d'apporter d'utiles précisions. Ainsi, H. et Hj. STAUDINGER (5) à la suite d'une étude comparée des viscosités spécifiques et des masses moléculaires osmotiques de diverses fractions de caoutchouc chloré, concluent à un raccourcissement important, sous l'effet de la chloration, des chaînes de caoutchouc naturel. Ils admettent que le caoutchouc chloré est un produit fortement cyclisé et ponté, mais hétérogène.

Parmi les méthodes physiques, la spectrographie infra rouge paraît être la méthode la plus directe pour déceler les caractères du motif élémentaire des composés macromoléculaires.

Au cours du présent travail, les spectres d'absorption infrarouge de diverses fractions de caoutchoucs chlorés à refus, ont été déterminés, puis comparés aux spectres du caoutchouc naturel et de caoutchoucs partiellement chlorés.

Les résultats obtenus permettent de conclure à l'homogénéité structurale et confirment l'hypothèse de FARMER sur la structure cyclohexanique.

Appareillage et méthode de mesure.

Les mesures sont faites à l'aide du spectrophotomètre BECKMANN IR_2, dans la région de 3μ à 15μ. Les polymères étudiés sont mis en solution dans des solvants convenables à des concentrations variables suivant leur solubilité et comprises entre 2,5 et 10 g. pour 100 cm³. La cuve de sel gemme utilisée pendant toutes ces déterminations a une épaisseur de 0,4 mm.

Les solvants habituellement employés sont le tétrachlorure de carbone pour la région de 3μ à 7,5μ, et le sulfure de carbone pour la région de 7,5μ à 15μ. Cependant, le second solvant a été seul utilisé dans l'étude des caoutchoucs chlorés à refus.

Dans ce dernier cas, les résultats des mesures sont exprimés en fonction de la longueur d'onde λ (fig. 1),

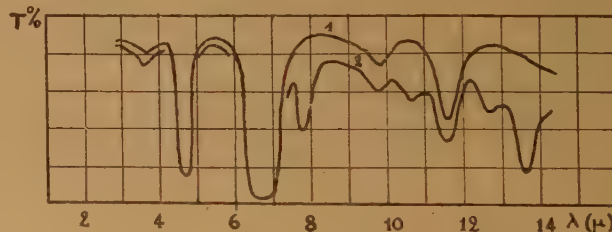


Fig. 1. — 1) *courbe* 1 : spectre du sulfure du carbone ; 2) *courbe* 2: spectre des solutions à 5 % des fractions 2A, 3A et 7B dans le sulfure de carbone.

par la fraction de la lumière transmise par la solution $T = 100\ I/I_0$ où I_0 est l'énergie d'une radiation monochromatique incidente et I, l'énergie de la même radiation après passage à travers la solution.

Dans les autres cas (fig. 2, 3, 4, 5 et 6), les résultats sont exprimés en fonction de la longueur d'onde λ, par la fraction de la lumière transmise par le polymère $T = 100\ I/I_0$ où I_0 est l'énergie d'une radiation

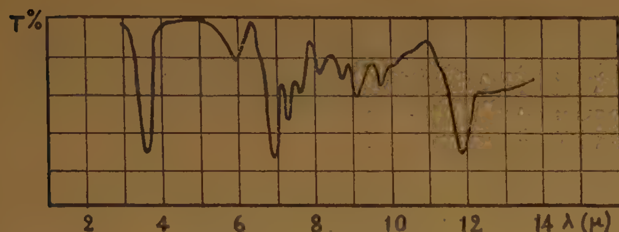


Fig. 2. — Spectre du caoutchouc naturel purifié (c_0 = 5,6 g/100 cm³).

monochromatique après passage à travers la cuve remplie de solvant pur et I, l'énergie de la même radiation, après passage à travers la cuve remplie de solution.

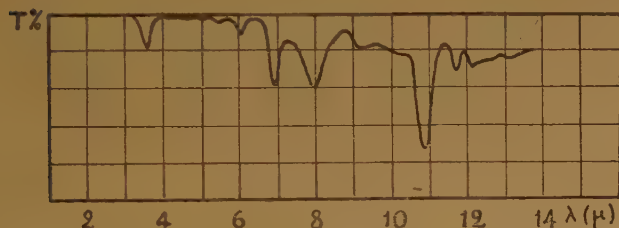


Fig. 3. — Spectre du caoutchouc chloré 1 (Cl % = 43, c_0 = 3 g/100 cm³).

Caoutchoucs chlorés a refus

Préparation.

Ces produits sont préparés à la température de 50° par action du chlore jusqu'à refus sur des solutions de caoutchouc naturel dans le tétrachlorure de carbone. Après dégazage, les solutions sont versées dans de l'eau à 90°, ce qui chasse le solvant et précipite sous forme de flocons blancs, le caoutchouc chloré qui est ensuite séché à l'étuve à 90°.

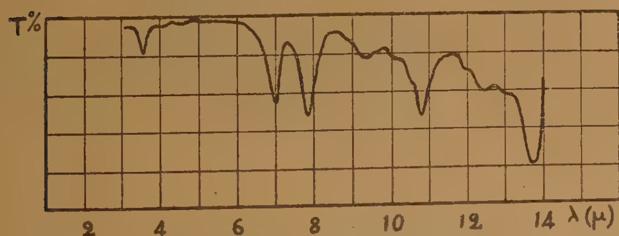


Fig. 4. — Spectre du caoutchouc chloré 2 (Cl % = 54,5, c_0 = 5 g/100 cm³).

Fractionnement.

Les produits ainsi obtenus sont mis en solution dans le toluène, les impuretés insolubles éliminées par décantation, puis plusieurs fractions sont précipitées successivement sous forme de coacervats par additions répétées d'éthanol. Les coacervats sont à nouveau dissous dans le toluène et les solutions versées dans dix fois leur volume de méthanol bouillant. Le caoutchouc chloré précipite alors sous forme de flocons, qu'un simple traitement de quelques heures à l'étuve à 70° suffit à débarrasser de toute trace de solvant.

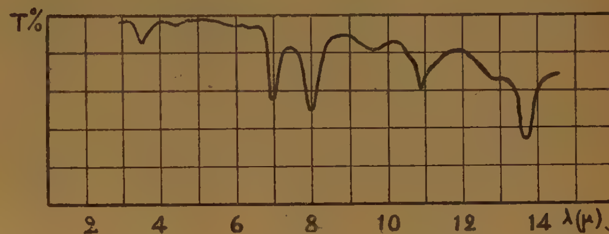


Fig. 5. — Spectre du caoutchouc chloré 3 (Cl % = 59, c_0 = 10 g/100 cm³).

Caractéristiques des fractions étudiées.

Deux produits A et B ont été ainsi préparés, puis séparés chacun en sept fractions. Les fractions 2A et 3A ainsi que la fraction 7B ont été soumises aux

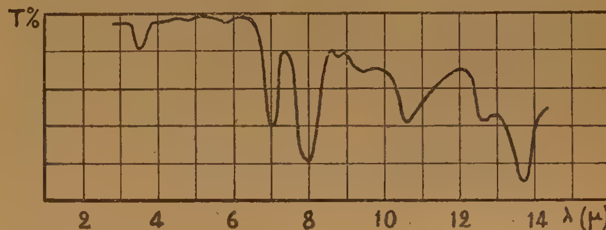


Fig. 6. — Spectre du caoutchouc chloré 5 (Cl % = 65,5 c_0 = 10 g/100 cm³).

examens spectrophotométriques. Les teneurs en chlore sont déterminées par semi-microdosage au peroxyde de sodium ([6], [1]), et les teneurs en carbone/hydrogène, par semi-microanalyse à l'aide de l'appareil Reihlen et Weinbrenner.

Les déterminations de masses moléculaires sont effectuées par des mesures semi-dynamiques de pressions osmotiques en utilisant le toluène comme solvant.

Les caractéristiques de chaque fraction étudiée sont données dans le tableau suivant :

Fraction	% Cl	% C	% H	M
2 A	65,2	31,6	3,4	730.000
3 A	65,5	31,4	3,2	600.000
7 B	65,5	31,8	3,3	220.000

Etude des spectres d'absorption infrarouge.

Les mesures spectrophotométriques sont effectuées sur ces mêmes fractions, mises en solution dans le sulfure de carbone à la concentration de 5 g. pour 100 cm³, dans les intervalles de 3μ à 4,5μ, de 5μ à 6μ, et de 7,5μ à 14,5μ, régions pour lesquelles le sulfure de carbone est suffisamment transparent.

Pour ces trois produits, les enregistrements des spectrogrammes sont faits dans des conditions identiques : température constante : 27°, cuve d'épaisseur constante : 0,4 mm, sulfure de carbone purifié provenant d'un même stock. Comme test de reproductibilité, après l'étude de chaque solution, le spectre du sulfure de carbone est déterminé à nouveau. Aucune variation n'a été observée.

Les résultats sont portés sur la figure 1. Les courbes représentent les pourcentages de transmission lumineuse 100 I/I_0 en fonction de la longueur d'onde, pour le sulfure de carbone utilisé d'une part, et les solutions étudiées d'autre part.

Les spectres des solutions des trois fractions sont superposables. Ceci permet de conclure que les macromolécules des caoutchoucs chlorés à refus sont de structure identique, quelle que soit leur masse moléculaire. Ces macromolécules sont constituées par la répétition d'un même motif élémentaire.

Caoutchouc naturel

Purification.

Le caoutchouc naturel (first latex crepe) est purifié de la façon suivante :

Le crêpe déchiqueté est soumis à plusieurs extractions acétoniques. Puis, les morceaux séchés sont dissous dans le toluène. Après filtration, la solution est précipitée en plusieurs fractions par le méthanol. Seule la fraction médiane est conservée. Le coacervat qui la contient est dissous puis reprécipité. Finalement, cette fraction mise en solution dans le sulfure de carbone est précipitée progressivement dans le méthanol à 50°. Le caoutchouc obtenu est alors soumis à l'action du vide poussé à température ordinaire.

Spectre d'absorption infrarouge.

Le spectre d'absorption infrarouge déterminé selon la méthode générale décrite plus haut, est porté sur la figure 2. Ce spectre confirme celui donné par R. A. Saunders et D. C. Smith (7).

Caoutchoucs partiellement chlorés

Préparation.

Trente g. de « first latex crepe » en solution dans 2.000 g. de tétrachlorure de carbone sont soumis à 40° à l'action du chlore. Des échantillons du milieu réactionnel sont prélevés toutes les heures et versés dans l'eau à 90°, ce qui élimine le solvant et fournit sous forme solide, des caoutchoucs plus ou moins chlorés selon le moment du prélèvement.

Purification et fractionnement.

Ces produits sont séchés par épuisements répétés au moyen de mélanges alcool/éther dont toute trace est ensuite chassée par action du vide. Les caoutchoucs chlorés se présentent alors sous la forme de grains plus ou moins spongieux. Les échantillons titrant de 40 à 60 % de chlore renferment une partie insoluble. La fraction soluble est isolée par diffusion dans le toluène, puis fractionnée par précipitation à l'aide du méthanol.

Caractéristiques des produits étudiés.

Tous les échantillons étudiés ont fourni des fractions renfermant la même teneur en chlore. Ils titrent respectivement : 43 %, 54,5 %, 59 %, 63 % et 65,5 % de chlore.

Spectres d'absorption infrarouge.

Les spectres sont obtenus avec des solutions dans le tétrachlorure de carbone et le sulfure de carbone, comme il a été précédemment indiqué. Ils sont reproduits sur les figures 3 à 6.

Nous avons, d'autre part, appliqué pour les maxima d'absorption, la loi de Lambert-Beer :

$$\log \frac{I_0}{I} = K.\ c$$

Dans cette expression, où l'épaisseur de la cuve n'intervient pas puisqu'elle est maintenue constante, c est la concentration calculée en poids de caoutchouc

naturel : Si pour un produit titrant *a* % de chlore, c_0 est la concentration en grammes pour 100 cm³ :

$$c \# \frac{(100 - a) . c_0}{100}$$

Dans le tableau 1, figurent pour chacun des six polymères examinés les coefficients d'absorption K correspondant à cinq maxima.

Tableau I

Coefficients d'absorption

Cl%	c_0	c	10^2 K				
			λ = 3,4 μ	λ = 7 μ	λ ∼ 8 μ	λ ∼ 11 μ	λ = 13,8
0	5,6	5,6	10,3	10,7			
43	3	1,71	5,02	10,7	12,5 (8 μ)	31 (11 μ)	
54,5	5	2,28	3,77	10,5	13,1 (8 μ)	13,6 (10,9 μ)	30
59	2,6	1,16	3,10	10,7	15 (7,9 μ)	11,5 (10,8 μ)	
63	10	3,8	2,55	11,2	17,5 (7,8 μ)	10 (10,7 μ)	36
65,5	10	3,45	2,44	11,3	19 (7,8 μ)	11 (10,7 μ)	35

Les spectres des caoutchoucs chlorés sont totalement différents de celui du caoutchouc naturel, ce qui indique des différences fondamentales dans la structure.

En particulier, seules subsistent sur tous ces spectres, deux bandes d'absorption communes à 3,4μ et à 7μ, caractéristiques des groupements -CH- (7). L'examen des valeurs K données dans le tableau, montre que la bande 3,4μ s'affaiblit au cours de la chloration, tandis que la bande 7μ reste constante.

Mais, dès que la teneur en chlore atteint 54,5 %, la raie 6,1μ caractéristique des doubles liaisons, disparaît ainsi que la raie 12μ, caractéristique des groupements = CH- (7).

Par contre, la chloration entraîne l'apparition de nouvelles bandes d'absorption vers 8μ et 11μ. Ces bandes se déplacent légèrement vers les courtes longueurs d'onde, à mesure que la chloration se poursuit. L'intensité de la raie 8μ augmente constamment, tandis que celle de la raie 11μ diminue jusque vers 54,5 % de chlore pour demeurer ensuite constante.

A partir d'une teneur en chlore de 54,5 %, apparaît une raie importante à 13,8μ dont l'intensité ne varie pratiquement pas, par chloration plus poussée.

Essai d'interprétation des résultats

Pour interpréter ces résultats, il convient de considérer le mécanisme suivant lequel s'effectue la chloration du caoutchouc. Ce mécanisme a été décrit par Bloomfield (8).

Cet auteur a fait réagir à 77° sur le caoutchouc naturel, en solution dans le tétrachlorure de carbone, des quantités mesurées de chlore : 0,5, 1, 2 et 3 molécules par enchaînement C_5H_8.

Par le dosage de l'acide chlorhydrique formé et du chlore qui n'est pas entré en réaction, il a pu montrer que la fixation du chlore sur le caoutchouc obéit au mécanisme suivant :

1) Dans le premier stade de la réaction, le chlore se fixe uniquement par substitution :



$$C_{10}H_{16} + 2\,Cl_2 \rightarrow C_{10}H_{14}\,Cl_2 + 2\,HCl \quad (Cl\ \% = 34{,}6)$$

2) Il se produit ensuite concurremment les réactions d'addition et de substitution :



$$C_{10}H_{14}Cl_2 + 2\,Cl_2 \rightarrow C_{10}H_{13}\,Cl_5 + HCl \quad (Cl\ \% = 57{,}2)$$

3) Dans le stade final, le chlore se fixe uniquement par substitution :



$$C_{10}H_{13}Cl_5 + 2\,Cl_2 \rightarrow C_{10}H_{11}Cl_7 + 2\,HCl \quad (Cl\ \% = 65{,}4)$$

Dans ces trois étapes, le chlore n'a saturé que la moitié des doubles liaisons. Cependant, Bloomfield a montré que l'indice d'iode d'un produit prélevé à la fin du deuxième stade de la réaction est nul et que, d'autre part, il se manifeste un abaissement anormal de l'indice d'iode au cours de la première étape. Il faut donc admettre, soit que ces mesures de non-saturation donnent des valeurs trop faibles par suite d'un empêchement stérique dû aux premiers atomes de chlore fixés, soit qu'il se produit au cours du premier stade de la réaction, des cyclisations qui font disparaître des doubles liaisons.

Le présent travail confirme cette dernière hypothèse. En effet, le spectre du produit 2 (Cl % = 54,5) ne renferme plus les bandes d'absorption 6,1μ et 12 μ ce qui permet de conclure qu'à partir de ce taux de chloration, le polymère est pratiquement saturé. Par contre, le produit 1 (Cl % = 43) renferme encore des doubles liaisons, ce qui est conforme au mécanisme précédent.

Il est donc possible de conclure que les caoutchoucs chlorés titrant plus de 57,2 % de chlore sont saturés.

Il reste toutefois à expliquer comment s'est effectuée la saturation des doubles liaisons qui n'ont pas fixé de chlore. L'analogie frappante des spectres des caoutchoucs chlorés et du cyclohexane ainsi que du β hexachloro-cyclohexane, conduit à conclure que cette saturation s'est produite par formation de cycles en C_6.

Le tableau II où sont portées les bandes importantes d'absorption du cyclohexane (9) ainsi que du β hexachlorocyclohexane (10) d'une part, et de certains caoutchoucs chlorés d'autre part, met en lumière cette analogie.

TABLEAU II

Position des raies d'absorption principales (en μ)

Cyclohexane	hexachloro-cyclohexane	caoutch. chloré Cl % = 43	caoutch. chloré Cl % = 65,5
3,42	3,4	3,4	3,4
6,8-6,9		7	7
	7,5		
7,9-8	8,1	8	7,8
9,5-9,7	9,5	9,4	9,5
11-11,1	11	11	10,7
11,4-11,7		12	
	13,5		13,8

En résumé, le caoutchouc chloré à refus est un produit homogène dans sa composition comme dans sa structure. C'est un produit saturé, dont l'enchaînement de base $C_{10} H_X Cl_7$ est cyclohexanique. Une telle formule n'est concevable que si l'on attribue à X la valeur 11 que les méthodes d'analyse organique ne pouvaient déterminer avec précision.

Faculté des Sciences de Lyon
Laboratoire de Chimie Industrielle

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. ALLIROT. — *C. R.*, t. **231**, 1950, p. 1065.
(2) F. KIRCHHOF. — *Gummi Ztg.*, **46**, 1932, p. 497.
(3) A. NIELSEN. — *Kautschuk*, **9**, 1933, p. 167.
(4) E. H. FARMER. — *Advances in Colloïd Science*, New-York (1946), p. 304.
(5) H. et Hj. STAUDINGER. — *J. Prakt. Chem.*, **162**, 1943, p. 148.
(6) BEAMISH. — *Ind. Eng. Chem.* (An. Ed.), **6**, 1934, p. 352.
(7) R. A. SAUNDERS et D. C. SMITH. — *J. Appl. Phys.*, **20**, 1949, p. 953.
(8) G. F. BLOOMFIELD. — *J. Chem. Soc.* (1943), p. 289.
(8) Am. *Petr. Inst. Res. Project* 44, catalogue of Infrared Spectral data, Serial n° 16, nov. 30, 1943.
(10) L. W. DAASCH. — *Anal. Chem.*, 1947, p. 779.

LA TRANSFORMATION SOL-GEL DE LA GÉLATINE ÉTUDE PAR LA BIRÉFRINGENCE D'ÉCOULEMENT

par D. BOURGOIN et M. JOLY
(Service de Chimie-Physique, Institut Pasteur, Paris)

Manuscrit reçu le 23-4-52

RÉSUMÉ

On a étudié l'évolution de solutions de gélatine du sol vers le gel en fonction des paramètres température, concentration et masse moléculaire de la gélatine, pH, concentration des sels (chlorures et phosphates). On montre que dans le cas général, il existe deux stades dans l'évolution de l'angle d'extinction, au cours du temps sous gradient constant, ou en fonction du gradient à temps constant : un stade de décroissance, puis un stade de constance. Les courbes Δ (g) présentent deux formes limites différentes suivant qu'on se trouve au début ou à la fin de l'évolution. La concentration et la température sont deux facteurs prépondérants de la vitesse d'évolution ; au contraire, il semble que la masse moléculaire n'intervienne pratiquement pas. L'étude des systèmes contenant des phosphates révèle un comportement très particulier.

Introduction.

La gélification de la gélatine a été l'objet d'un très grand nombre de recherches ([1]), mais les résultats qu'on trouve dans la littérature ne semblent pas toujours très facilement compatibles les uns avec les autres.

Le but du présent travail est l'étude systématique des modifications dont les solutions de gélatines sont le siège lors de leur évolution de l'état de sol à celui de gel. Nous nous sommes proposé, en particulier, de préciser les divers facteurs qui interviennent dans le processus de gélification et de caractériser le rôle de chacun d'eux.

Dans le premier stade de cette recherche, nous nous sommes limités à l'étude de l'influence sur l'évolution des solutions au cours du temps, de la température, de la concentration et de la masse moléculaire de la gélatine, du pH et de la concentration saline (chlorures et phosphates).

Nous insisterons surtout sur la description phénoménologique et macroscopique des faits expérimentaux dans cette première étude. Les tentatives d'interprétations structurales à l'échelle moléculaire ou particulaire que nous proposerons ne peuvent, dans l'état actuel de nos connaissances, prétendre donner une représentation cohérente et complète du processus de gélification de la gélatine. Nous nous contenterons de suggérer quelques mécanismes compatibles avec les propriétés optiques et rhéologiques des systèmes colloïdaux gélatine, eau, électrolytes.

Technique expérimentale.

Les facteurs que nous avons considérés ne sont pas, *a priori*, les seuls susceptibles d'influencer la gélification et on sait, par exemple, que des gélatines de diverses provenances peuvent avoir des comportements différents et que les propriétés d'une solution donnée peuvent dépendre de ses traitements antérieurs. Pour éliminer l'effet de ces facteurs, nous avons utilisé, pour les diverses séries de mesures, un même échantillon de gélatine. En outre, toutes nos solutions étaient préparées de la même façon.

On a utilisé une gélatine Rousselot n° 9276 dont les caractéristiques étaient les suivantes :

Graisse : néant.

Cendres : 1,1 %.

Sel de cuivre, de plomb, de zinc : néant.

Sel de fer : trace.

Nombre de cm^3 d'alun de chrome à 5 % pour coaguler 10 gr. de gélatine en solution à 10 % à T = 50° C : 2 cm^3.

pH de la gélatine en solution : 7.

Les solutions que nous avons étudiées sont préparées de la manière suivante : la gélatine est mise à gonfler dans l'eau pendant une quinzaine d'heures à la glacière (à environ 4°). Ces systèmes sont ensuite chauffés à 40° C pendant une demi-heure. Les solutions ainsi obtenues sont alors brusquement refroidies à la température à laquelle on veut en étudier les propriétés, selon la technique utilisée antérieurement par l'un de nous ([2], [3]). C'est l'instant où est effectuée cette trempe qui est pris comme origine des durées d'évolution t des solutions.

La technique que nous avons utilisée pour suivre les variations de propriétés au cours du temps des solutions de gélatine est la biréfringence d'écoulement. Elle consiste à mesurer l'angle d'extinction χ et la biréfringence Δ des solutions soumises à un écoulement laminaire de gradient de vitesse connu g et à construire les courbes χ (g) et Δ (g).

L'appareil utilisé est du type à cylindre extérieur tournant ; ses caractéristiques sont les mêmes que celles de l'appareil employé par Gray ([4], [5]) pour étudier les propriétés mécaniques et optiques des gels de gélatines. Les seules modifications apportées sont :

La suppression du dispositif permettant les mesures de viscosité en même temps que celles de biréfringence. La réduction du trajet lumineux dans l'huile à quelques dixièmes de millimètre par son remplacement presque total par un trajet dans du verre. Cette modification a été rendue nécessaire parce que l'huile contient assez rapidement des poussières et de petites bulles d'air dès que le cylindre extérieur tourne assez vite, ce qui provoque une dépolarisation de la lumière.

Comme nous le verrons, l'interprétation des courbes χ (g) et Δ (g) est délicate dans le cas de solutions relativement concentrées en gélatine. En effet, la théorie de la biréfringence d'écoulement n'a pu être faite que pour un nombre assez restreint de cas limites assez rarement réalisés par les conditions expérimentales : solutions infiniment diluées monodispersées ([6], [7]) ou polydispersées ([8], [9]) ; suspensions de concentration moyenne de particules très dissymétriques polydispersées avec interactions ([10], [11]) et, avec un degré beaucoup moindre de précision : photoélasticité de systèmes colloïdaux moyennement concentrés ([12], [13]). Or, nos solutions de gélatine ne pourront qu'assez rarement être assimilées à ces cas types extrêmes : il y aura presque toujours superposition des divers comportements limites.

Remarquons que des facteurs étrangers à l'évolution naturelle des solutions peuvent perturber le processus de gélification. Ce sera le cas de facteurs inhérents à la méthode de mesure ; par exemple, la durée pendant laquelle la solution est soumise à l'action d'un gradient de vitesse et la valeur de celui-ci. Aussi, pour tâcher de réduire l'importance de cette perturbation et de rendre comparables les différents résultats obtenus, on a effectué les mesures de χ (g) et Δ (g) à des intervalles de temps égaux (de 20 en 20 minutes) en ne soumettant à l'écoulement les systèmes étudiés que pendant le minimum de temps indispensable à la mesure (3 minutes). A partir des valeurs ainsi obtenues, on a construit des réseaux de courbes $\chi\,(g)_t = C^{te}$, $\Delta\,(g)_t = C^{te}$, $\chi\,(t)_g = C^{te}$, $V\,(t)_g = C^{te}$.

C'est l'étude de leur déformation en fonction des divers paramètres (température, concentration, pH...) qui constitue l'essentiel du présent travail.

Allure générale des courbes χ (t), Δ (t), χ (g) *et* Δ (g).

1) Courbes $\Delta\,(t)_g = C^{te}$.

Toutes les autres variables étant maintenues constantes, on distingue nettement sur ces courbes deux stades dans l'évolution de l'angle d'extinction au cours du temps.

Considérons par exemple la courbe χ (t) (fig. 1) relative à une solution de 1,26 % à pH 7 évoluant à 22° C, les mesures étant effectuées sous un gradient de 490 sec^{-1}. Dans une première phase, l'angle χ

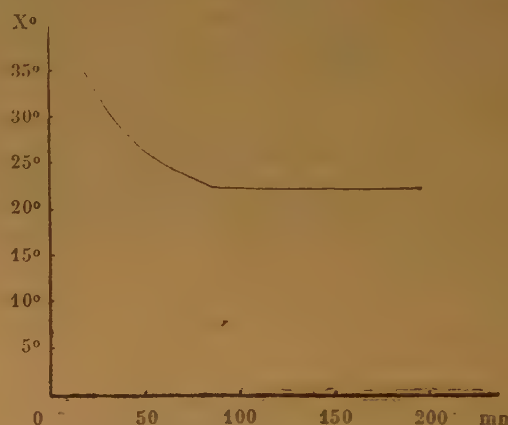


Fig. 1. — Variation de l'angle d'extinction en fonction du temps. pH 7. C = 1,26 %. T = 22°. G = 490 sec^{-1}.

décroît à peu près linéairement de 45° à 22° en 90 minutes (plus exactement, l'angle χ décroît plus rapidement au début de cette phase qu'à la fin). Dans une deuxième phase, l'angle d'extinction reste constant, même au bout de 200 minutes.

Il est à remarquer que la durée de la première phase ainsi que les valeurs limites de χ dépendent de la valeur du gradient de vitesse. Par exemple, si au lieu d'opérer avec des gradients de l'ordre de quelques centaines, on opère avec des gradients de l'ordre de quelques dizaines de sec^{-1}, la durée de la phase durant laquelle χ décroît augmente légèrement et la limite inférieure de χ s'abaisse. Ainsi (toujours à T = 22° C) avec G = 40 sec^{-1}, χ décroît pendant 110 minutes (au lieu de 90 avec C = 490 sec^{-1}) et la limite inférieure de χ s'abaisse de 4° (18° au lieu de 22°).

D'autre part, on remarque dans la seconde phase que l'angle χ croît au début de la rotation de 2 à 3°, par exemple, avant de se stabiliser. En outre, si

immédiatement après avoir soumis le système à un gradient de 1.800 sec^{-1} on effectue une mesure de χ à faible gradient (300 sec^{-1}), la valeur trouvée peut être supérieure de 10° à la valeur obtenue pour ce même gradient avant d'avoir soumis la solution à des gradients plus élevés.

On peut envisager l'interprétation de ces résultats en considérant qu'au début de l'évolution de la solution on assiste à une agrégation linéaire des particules de manière à former des filaments. Ces filaments finissent par s'enchevêtrer de façon à former un réseau à trois dimensions. Le laminage détruit en partie ce réseau lorsqu'il devient trop étendu.

On observe donc l'évolution d'une solution au sein de laquelle des particules, d'abord indépendantes, deviennent progressivement solidaires les unes des autres. Or, dans ce dernier cas, la biréfringence est sans doute d'un autre type que celle relative à l'orientation des particules libres. On peut espérer expliquer les propriétés de biréfringence d'écoulement d'une solution qui n'est ni très fluide, ni très rigide en faisant intervenir concurremment ces deux sortes de biréfringence.

2) Courbes $\chi\ (g)_t = C^{te}$.

L'allure des courbes χ (g) est différente selon que l'on est dans la première phase de l'évolution ou dans la seconde (fig. 2). Dans la première phase, χ décroît lorsque g croît, mais la variation est de

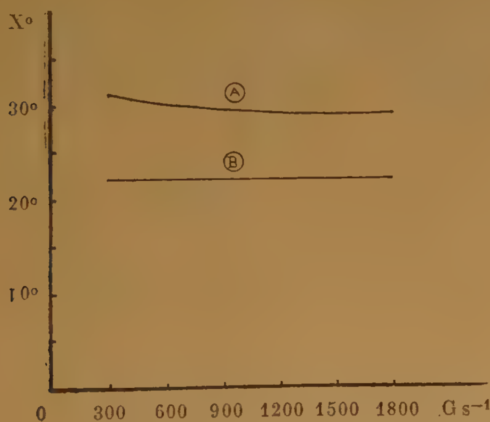


Fig. 2. — Variation de l'angle d'extinction en fonction du gradient de vitesse. pH 7. C = 1,26 %. T = 20°. A) t = 20 min. B) t = 100 minutes.

faible amplitude. C'est ainsi que pour une solution de 1,26 % à T = 20° C évoluant depuis 20 minutes, χ décroît de 31 à 29° lorsque g croît de 300 à 1.800 sec^{-1}. Dans la seconde phase, l'angle d'extinction est pratiquement indépendant du gradient de vitesse.

Si on avait affaire à des particules pratiquement indépendantes, la faible variation de χ avec g montrerait que le système est polydispersé et contient beaucoup de particules très petites. Mais il ne semble pas possible de retenir cette interprétation, car même dans le premier stade de décroissance de χ, il faut tenir compte de la rigidité non négligeable de la solution et envisager que l'effet d'orientation n'intervient pas seul. Dans le second stade de variation de χ, on est certain que la rigidité est très importante et que les particules ne sont plus indépendantes. Lorsqu'on soumet la solution à des gradients croissants, le système devrait subir des déformations de plus en plus importantes et χ devrait diminuer lorsque g croît ; mais ici se superpose un autre phénomène : celui de la destruction du réseau sous l'action de l'écoulement, ce qui réduit dans une certaine mesure les efforts supportés par la solution. On peut envisager que le laminage a pour effet de provoquer une fluidification partielle, la phase fluide formée protégeant pour ainsi dire la phase rigide en entraînant une diminution notable de l'effort de cisaillement auquel elle est soumise. C'est ce qui explique l'aspect granuleux que présente le gel après l'écoulement.

3) Courbes $\Delta\ (t)_g = C^{te}$.

La variation de l'intensité de la biréfringence d'écoulement Δ en fonction du temps, pour un gradient de vitesse et une température donnés, présente également deux phases successives. Dans une première phase, Δ croît linéairement avec le temps. Il est à noter que toutes les conditions étant les mêmes, la durée de cette première phase d'évolution de Δ est généralement plus longue que celle de la première phase d'évolution de χ. Dans une deuxième phase, la variation de Δ est plus lente et n'est plus linéaire (fig. 3). Ce changement d'allure dans la seconde phase de l'évolution est d'autant

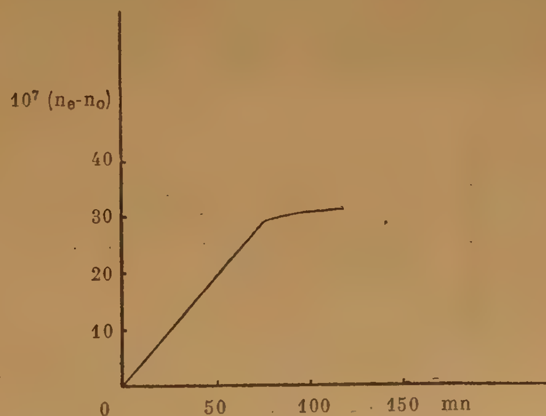


Fig. 3. — Variation de la biréfringence en fonction du temps pH 7. C = 1,26 %. T = 20°. G = 1.750 sec^{-1}.

plus marqué que le gradient de vitesse est plus élevé. En outre, on remarque que dans cette dernière phase, la valeur de Δ ne demeure pas constante pendant la durée de la mesure : Δ décroît légèrement au cours de la mesure jusqu'à atteindre une valeur stationnaire. Si on prend pour Δ la valeur observée tout au début de la mesure au lieu de prendre la valeur stationnaire, les points correspondants se situent, du moins au commencement de la seconde phase d'évolution, sur le prolongement de la droite qui correspond à la première phase d'évolution. On retrouve ici l'influence du laminage sur le système, effet qui entraîne une certaine diminution de l'intensité de la biréfringence.

Un autre fait important est à noter : pour les petits gradients de vitesse, Δ (*t*) présente au début de l'évolution de la solution une phase initiale de croissance très lente dont la durée est d'autant plus longue que le gradient est plus faible. C'est ainsi que ce comportement préliminaire s'étend sur une durée de 75 minutes pour $g = 40$ sec^{-1} (à T = 22° C) tandis qu'il disparaît pour un gradient de 1.500 sec^{-1}.

Ceci semble s'accorder avec l'hypothèse selon laquelle, au début de l'évolution, la solution contient surtout de très petites particules assez peu dissymétriques qui ne se trouvent que peu orientées sous l'effet des gradients peu élevés. Par contre, pour expliquer le résultat précédent du point de vue de la photoélasticité des solutions colloïdales, on peut admettre que la rigidité d'une solution ne peut se manifester que si les déformations que subit le liquide sont suffisamment rapides, les vitesses de déformation devant être d'autant plus élevées que le liquide est moins rigide au repos.

4) Courbes Δ $(g)_{t = C^{te}}$.

D'une façon générale, l'intensité de la biréfringence d'écoulement est beaucoup plus sensible que l'angle d'extinction à la valeur du gradient de vitesse. Cette variation de Δ avec *g* peut être linéaire dans de grands domaines de gradients (fig. 4) ; par exemple, entre 15 et 100 sec^{-1} et entre 300 et 1.800 sec^{-1}. Mais c'est dans le domaine des faibles gradients de vitesse que la pente de la droite Δ (*g*) est la plus grande.

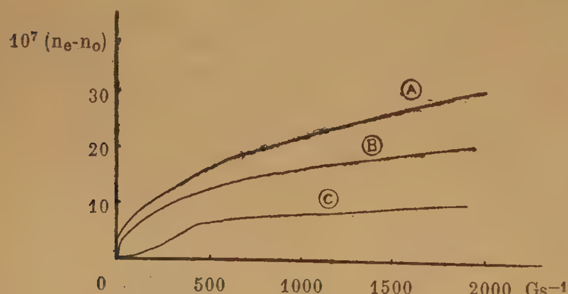


Fig. 4. — Variation de la biréfringence en fonction du gradient de vitesse. pH 7. C = 1,26 %. T = 22°. A) *t* = 140 minutes. B) *t* = 100 min. C) *t* = 50 min.

Plus précisément, il faudrait distinguer deux formes de courbes pour représenter Δ (*g*). Une première forme pour les solutions relativement fluides ; dans ce cas, la courbe Δ (*g*) part à l'origine tangentiellement à l'axe des *g* pour atteindre une valeur à peu près constante (fig. 4 C). Une deuxième forme, pour les solutions suffisamment rigides où Δ (*g*) part tangentiellement à l'axe des Δ à l'origine ; les solutions correspondantes présentent, pour de très faibles gradients, une biréfringence finie (fig. 4, B et C).

On doit pouvoir interpréter la première forme de courbe comme représentant la biréfringence d'un système polydispersé contenant surtout de très petites particules dissymétriques. Pour l'interprétation de la seconde, il faut faire intervenir la plasticité de la solution comme facteur prépondérant dès les faibles gradients.

Action de la température.

On a suivi l'évolution de solutions de gélatine au cours du temps à différentes températures comprises entre 18° C et 25° C. Nous allons donner les résultats relatifs à des solutions de 1,26 % à pH 7 en comparant la forme des courbes obtenues à celles décrites dans le paragraphe précédent.

1°) Variation de l'angle d'extinction (fig. 5).

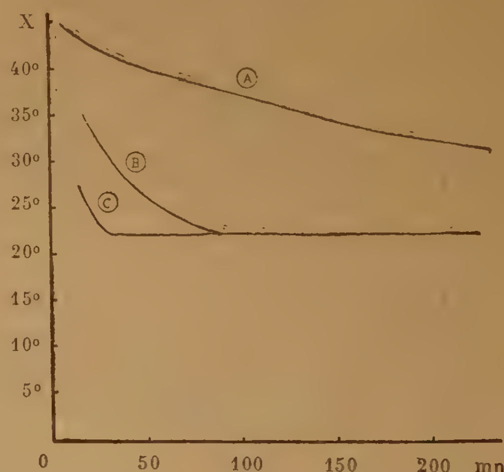


Fig. 5. — Action de la température sur la variation de l'angle d'extinction en fonction du temps. pH 7. C = 1,26 %. G = 770 sec^{-1}. A) T = 25°. B) T = 22°. C) T = 18°.

Lorsque la température s'élève, la durée de la première phase de variation de χ (*t*) devient de

plus en plus grande ; pour une température suffisamment élevée, la seconde phase d'évolution de χ disparaît (compte tenu, tout au moins, de la durée possible des expériences). χ varie de 45° à 29° en 300 minutes pour $g = 770$ sec^{-1} à T = 25° C.

Au contraire, pour les températures inférieures à 22°, la première phase d'évolution de χ devient de plus en plus brève (25 minutes à 18° C), mais les valeurs extrêmes de χ restent les mêmes qu'à T = 22° C. En outre, dans la seconde phase d'évolution de χ, les valeurs de cet angle deviennent instables pour les basses températures : on observe au cours de la mesure une augmentation de la valeur de cet angle (de l'ordre de 4° par exemple). Ceci indique que, dans le cas de l'évolution à température assez basse, l'écoulement du système perturbe de façon non négligeable le processus de gélification.

Signalons également que durant cette seconde phase d'évolution, pour des températures suffisamment basses, χ peut devenir fonction croissante de g. C'est ainsi qu'à 18° C, χ augmente de 2° lorsque g passe de 300 à 1.800 sec^{-1}. Par contre, pour des températures élevées, de même que la phase d'évolution $\chi(t) = c^{te}$ disparaît, le domaine $\chi(g) = c^{te}$ disparaît également et l'on a constamment χ fonction décroissante de g.

2°) Variation de la biréfringence.

Les courbes $\Delta(g)$ ont des pentes d'autant plus grandes que la température est plus basse. Néanmoins, tandis que la variation de Δ est linéaire entre 300 et 1.800 sec^{-1} à T = 20° C, la courbe $\Delta(g)$ est concave vers le bas dans le même intervalle de gradient à 18° C. D'une façon générale (fig. 6), pour

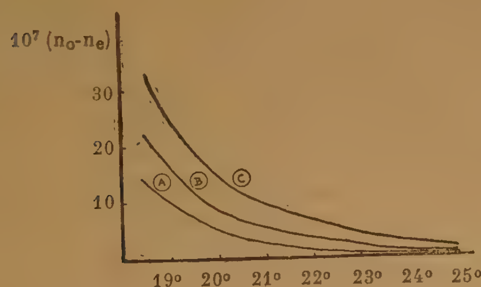


Fig. 6. — Action de la température sur la biréfringence. pH 7. C = 1,26 %. t = 20 minutes. A) G = 300 sec^{-1}. B) G = 750 sec^{-}. C) G = 1.750 sec^{-1}.

g et t donnés, l'abaissement de la température se traduit par une augmentation de la biréfringence.

Comme d'autre part on constate, évidemment, qu'un gel de gélatine peut être d'autant plus déformé sans se briser que sa rigidité est plus faible, donc que la température est plus élevée, la variation de la biréfringence, en fonction de la température, conduit à penser que la grandeur de Δ dans une solution suffisamment rigide est reliée aux efforts que peut supporter la solution plutôt qu'à sa déformation.

Influence de la concentration en gélatine.

A une même température, l'accroissement de la concentration en gélatine accélère l'évolution vers le gel. On constate que la forme des courbes $\chi(g)$, $\Delta(g)$, $\chi(t)$, $\Delta(t)$ pour une température et une concentration données, sont les mêmes que celles qui correspondent à une solution moins concentrée, mais à une température plus basse, sans pour cela qu'on ait pu établir une correspondance numérique précise entre une augmentation de concentration à température constante et un abaissement de température à concentration constante.

Le tableau I donne l'ordre de grandeur des valeurs de χ et Δ pour différentes concentrations de

TABLEAU I

t =	20 min.	50	100
G	χ		
0,42 %	43°	38°	36°
0,84 %	34°	27°	22°
1,26 %	27°	22°	22°
	$(n_e - n_o).10^{+7}$		
0,42 %	—	0,33	-1,66
0,84 %	3	5	10
1,26 %	11,6	30	—

Ces valeurs sont obtenues pour G = 1.110 sec.$^{-1}$ et T = 18° C.

gélatine, à une température de 18° C et sous un gradient de 1.100 sec^{-1}, au bout du temps t.

Les solutions de concentration inférieure à 0,5 % se gélifient trop lentement pour qu'on puisse les examiner. C'est ainsi qu'une solution de 1‰ ne présente aucune biréfringence d'écoulement dans le

domaine de gradients utilisés même après un séjour de 24 heures à la glacière. Au contraire, les solutions de concentration supérieure à 1,5 % se gélifient trop rapidement dans le domaine de température étudié pour qu'on puisse connaître avec précision la première phase de l'évolution.

Cette grande dépendance de l'évolution de la solution vis-à-vis de la concentration indique que c'est l'association des particules qui constitue le mécanisme essentiel du processus de gélification et qui conditionne les propriétés physiques du gel, même si cette association est concomitante d'une modification quelconque des particules élémentaires elles-mêmes.

Influence de la masse moléculaire.

Nous avons examiné des gélatines fractionnées par coacervation ([14]) dont les poids moléculaires sont respectivement de 65.000, 88.000, 200.000. (Ces échantillons ont été préparés et nous ont été procurés par M. Pouradier, à qui nous exprimons nos vifs remerciements.) Ces dernières sont très difficiles à dissoudre. Pour y parvenir, on dispose de deux moyens : soit laisser gonfler l'échantillon à la glacière, puis le porter à 40° pendant 10 minutes et recommencer l'opération jusqu'à ce que la dissolution soit complète ; soit employer un agent dispersant comme l'urée (50 gr. pour 100 cm³ de solution) et réaliser la dissolution vers 0° ; on dialyse ensuite pour éliminer l'urée dont on contrôle l'absence par la disparition du précipité avec le xanthydrol (méthode de Fosse).

Les solutions examinées à pH 4,7, c'est-à-dire au point isoélectrique de la gélatine étudiée, absorbent considérablement la lumière et donnent naissance à des gels presque opaques, ce qui rend les mesures très difficiles. On obtient des solutions plus transparentes en filtrant à chaud (38° C) sur papier sans cendre. Afin d'avoir suffisamment de lumière transmise pour que les mesures d'angle d'extinction soient assez précises, nous avons étudié à 25° C des solutions à 1 %.

On constate, d'une façon générale, une indépendance de l'évolution aussi bien de χ que de Δ vis-à-vis de la masse moléculaire (dans les limites de la précision des mesures).

Pour des températures plus basses, on retrouve les deux phases successives de l'évolution que nous avons décrites plus haut et les courbes χ (*t*) et Δ (*t*) ont la même forme que celles obtenues avec des gélatines non fractionnées.

On a vérifié que pour des températures voisines de 40° C, les solutions de toutes ces gélatines ne présentent aucune biréfringence d'écoulement, mesurable dans les limites de gradients utilisés.

Influence du pH.

Pour étudier l'influence des variations de pH sur la transformation sol-gel de la gélatine indépendamment de tout effet de sel, nous avons fait varier le pH, sans avoir recours à des tampons, mais uniquement en ajoutant de l'acide chlorhydrique ou de la soude. Nous avons examiné des solutions à 1,26 % de gélatine évoluant à 20° C, les concentrations d'acide chlorhydrique variant entre $\frac{M}{10}$ et $\frac{M}{10^6}$. Par suite de l'effet tampon de la gélatine, le processus de gélification est à peu près indépendant de la concentration d'acide ou de base tant que celle-ci est inférieure à $\frac{M}{10^3}$. Toutefois, on note une légère accélération de la gélification en présence de HCl $\frac{M}{10^4}$ correspondant à une solution de pH 6,5. Les solutions acides se distinguent des solutions alcalines par un effet Tyndall qui s'accentue lors de la gélification alors que les solutions alcalines restent parfaitement claires.

Pour les concentrations supérieures à $\frac{M}{10^3}$, la gélification est considérablement ralentie. L'action d'un acide ou d'une base est également dissymétrique pour les concentrations supérieures à $N.10^{-3}$. Du côté acide, l'allure générale des courbes χ (*t*), χ (*g*),

Tableau II

t =	15 min.	125	250
Masse molécul.	χ		
65.000	44°	36°	31,5°
88.000	41°	37°	33,5°
200.000	—	—	31,5°
	$(n_e - n_o).10^{+7}$		
65.000	0,66	1,6	2,1
88.000	0,5	1,6	2,3
200.000	—	—	2

Ces valeurs sont obtenues pour G = 770 sec.$^{-1}$ et T = 25°C; Référence des gélatines : masse moléculaire 65.000, Kodak F. 74 . 88.000, Kodak Z_1 ; 200.000 Kodak 1 D_1.

Δ (*t*), Δ (*g*) demeure la même et on note seulement une décroissance progressive de la vitesse de gélification lorsque le pH diminue. Pour des concentrations égales de soude ($N.10^{-2}$, par exemple), le comportement est assez nettement différent, en relation peut-être avec le début d'hydrolyse. On constate que sous gradient constant, χ croît au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur qui demeure constante ensuite. En outre, au début de l'évolution, χ est une fonction croissante de *g*, ce qui correspond peut-être à la destruction par action mécanique de structures particulièrement fragiles, ou à l'édification de structures moins dissymétriques sous l'effet de l'écoulement.

La figure 7 donne les valeurs de Δ pour une série de solutions contenant des concentrations différentes d'acide chlorhydrique ou de soude, tous les autres facteurs étant les mêmes.

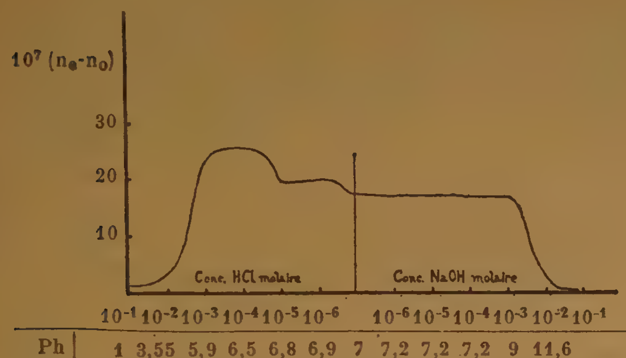


Fig. 7. — Action du pH sur la biréfringence. C = 1,26 %. T = 20°. *t* = 70 minutes. G = 500 sec^{-1}.

Action des sels.

1°) NaCl. — On a étudié l'effet de NaCl sur des solutions de 1,26 % de gélatine évoluant à 20° C et à pH 6,9, pour des concentrations variant entre M 10^{-3} et 4 M. La forme générale des courbes χ (*t*), Δ (*t*), χ (*g*), Δ (*g*) n'est pas modifiée, mais l'apparition d'un effet Tyndall, d'autant plus marqué que la concentration saline est plus élevée, rend parfois difficile la mesure de l'intensité de la biréfringence. L'évolution des solutions n'est pratiquement pas modifiée tant que la concentration en NaCl n'est pas supérieure à $\frac{M}{10}$. Pour les concentrations supérieures, la gélification est considérablement ralentie et pour NaCl $\frac{M}{2}$, elle ne se produit plus dans les limites de durée des expériences (quatre heures environ).

2°) Tampon phosphate. — On a étudié l'évolution à 20° de solutions à 1,26 % de gélatine à pH 7,8 en présence de tampon phosphate $\frac{M}{50}$ ($19\, PO_4HK_2 + 1\, PO_4H_2K$). Ces solutions présentent un assez fort effet Tyndall. De plus, leur comportement se complique du fait que leur évolution dépend des traitements antérieurs à la trempe.

Les solutions sont préparées par mélange d'une solution de gélatine, obtenue comme il a été dit au début de cet article, avec une solution de tampon phosphate de façon que les concentrations finales soient celles que nous venons d'indiquer. Si le mélange est étudié immédiatement après préparation (l'instant de la trempe étant toujours pris comme temps zéro), les courbes χ (*t*) et Δ (*t*) gardent la forme habituelle.

Par contre, si le mélange est conservé pendant trois jours en glacière avant d'être à nouveau porté à 40°, puis trempé, l'évolution du système est complètement différente. Au cours d'une première phase, χ croît au cours du temps pendant une durée d'autant plus grande que *g* est plus petit (par exemple, pendant une heure pour $g = 300$ sec^{-1} et pendant 45 minutes pour $g = 1.770$ sec^{-1}). On observe ensuite une seconde phase d'évolution au cours de laquelle χ demeure constant. De plus, pendant la première phase, l'angle d'extinction est fonction croissante du gradient de vitesse, ce qui est l'inverse du cas normal ; l'amplitude de cette variation de χ avec *g* diminue lorsque *t* augmente ainsi qu'on le voit sur le tableau III. Les courbes Δ (*t*), par contre, gardent dans tous les cas l'allure habituelle.

Tableau III

g =	300 sec.$^{-1}$	775	1770
t	χ		
12	7,5°	18°	21°
30	18°	20°	21,8°
50	21°	21,5°	22,8°
	$(n_e - n_o).10^{+7}$		
12	2	4	7
30	7	11,6	16,6
50	11,3	20	24

Ces valeurs sont obtenues pour T = 20° C, C gélatine = 1,26 %, C tampon phosphate = $\frac{M}{50}$.

3°) NaCl + tampon phosphate.

Pour des solutions de gélatine à 1,26 % de pH 7,8 en présence de tampon phosphate $\frac{M}{50}$, on a fait varier la concentration de NaCl de $\frac{M}{100}$ à M.

Dans le cas des systèmes étudiés immédiatement après préparation, le comportement est le même qu'en absence de phosphate.

Les solutions étudiées après vieillissement se distinguent des solutions fraîchement préparées par des valeurs anormalement élevées de Δ, surtout au début de l'évolution. On observe un écart souvent considérable entre les valeurs de Δ obtenues pour une même concentration de NaCl selon qu'on est ou non en présence de phosphate, écart qui ne semble pas pouvoir être attribué à la seule différence de pH ou de force ionique. Le tableau IV permet de comparer les valeurs relatives à deux solutions contenant NaCl $\frac{M}{2}$.

Tableau IV

$(n_e\text{-}n_o)\ 10^{+7}$

t =	15 min.	40	70
g	gélatine + NaCl $\frac{M}{2}$ + phosphate $\frac{M}{50}$		
300	4,3	6,3	9,3
1750	7	12,3	21
	gélatine + NaCl $\frac{M}{2}$		
300	0,66	4	8,3
1750	3,3	9,3	16,6

C gélatine = 1,26 %. T = 20° C.

L'écart est d'autant plus accentué que la concentration en NaCl est plus grande ainsi qu'on le voit sur la figure 8.

Un point très important à signaler est le suivant : alors que toutes les solutions étudiées ne présentent aucune biréfringence d'écoulement à 40° C dans les limites de gradients utilisés, il en est tout autrement dans le cas des solutions contenant un tampon phosphate + NaCl. Ces solutions présentent, à température élevée, une biréfringence d'écoulement appréciable, pratiquement indépendante du temps et caractérisée par des valeurs de χ qui diminuent

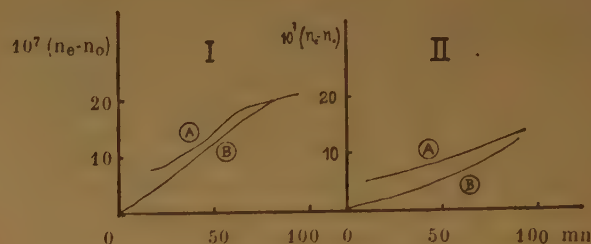


Fig. 8. — Action du mélange phosphate + Na Cl sur la variation de la biréfringence au cours du temps. C = 1,26 %. T = 20°. G = 1.680 sec^{-1}. 1. — A) phosphate + NaCl $\frac{M}{2}$. B) NaCl $\frac{M}{2}$. 2. — A) phosphate + NaCl M. B) NaCl M.

régulièrement lorsque g augmente (fig. 9) et des valeurs de Δ qui atteignent assez rapidement une valeur limite avec g croissant. Un tel comportement

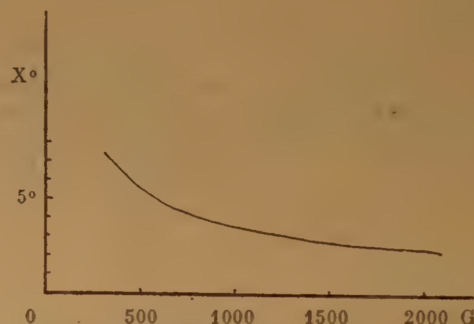


Fig. 9. — Courbe χ (g) d'une solution de gélatine en présence du mélange phosphate + NaCl $\frac{M}{2}$. T = 40°. C = 1,26 %.

est tout à fait comparable à celui d'une suspension de particules très dissymétriques. En appliquant à ces systèmes les relations classiques de la biréfringence d'écoulement de suspensions de bâtonnets allongés, on trouve que tout se passe comme si les solutions considérées contenaient des particules de longueur moyenne 6.500 Å avec une polydispersion de l'ordre de 7.500 [11].

Certaines particularités de ce comportement rappellent la formation de gros cristaux aux dépens des petits. On pourrait penser que le phosphate se fixe sur chaque particule et qu'ensuite ces particules

ainsi modifiées s'agrègent lentement d'une manière fortement dissymétrique. Le phosphate agirait ainsi à la manière d'un ciment entre les particules qui forment les filaments au cours de l'évolution vers le gel. Lors de la fusion du gel, certains de ces filaments ne se désagrègeraient pas et persisteraient dans la solution.

Il est important de noter que la gélatine utilisée n'est pas complètement déminéralisée (1,1 % de cendres). Elle contient comme résidus minéraux surtout des phosphates de calcium. Lors de la préparation de la solution, ces résidus sont solubles. L'introduction d'ions PO_4 peut faire régresser la solubilité de ces phosphates, ce qui entraînerait la présence, dans la solution étudiée, de microcristaux. Ces microcristaux pourraient être à l'origine de la biréfringence observée.

L'existence d'un précipité est visible si on réalise le mélange suivant :

gélatine non déminéralisée + PO_4HK_2 + eau et qu'on le porte à 40° C pour en dissoudre la gélatine. Une telle solution donne, après centrifugation, une biréfringence d'écoulement semblant indiquer la présence de grandes particules dissymétriques et ne présente pas d'effet TYNDALL.

Mais si la gélatine est fondue d'abord seule et qu'ensuite on y ajoute le tampon phosphate, on constate un fort effet TYNDALL et la solution ne présente pas de biréfringence d'écoulement immédiatement après préparation ; mais elle en présente trois jours après. On pourrait penser que les cristaux formés sont initialement plus petits et mettent un certain temps à grossir et qu'ils sont responsables de la biréfringence observée.

Pour contrôler cette hypothèse, on a examiné une solution de tampon phosphate $\frac{M}{50}$ sans gélatine à laquelle on a ajouté une quantité de Cl_2Ca égale à celle des cendres d'une solution de gélatine à 1,2 % non déminéralisée. On obtient ainsi un léger précipité qui reste en grande partie en suspension et provoque une forte absorption de la lumière. Une telle solution ne présente pas de biréfringence d'écoulement même après plusieurs jours d'existence.

Mais on pourrait penser que la taille des cristaux peut être influencée par la présence de gélatine dans la solution ; aussi a-t-on repris la même expérience en présence d'une gélatine déminéralisée de concentration 1,2 % : dans ce cas encore, on n'obtient pas de biréfringence d'écoulement.

Par contre, si à une solution de gélatine déminéralisée on ajoute de l'eau de chaux de manière à apporter la quantité de calcium existant dans une gélatine non déminéralisée, qu'ensuite on ajoute à ce système une quantité de PO_4HK_2 telle qu'on réalise la transformation de la chaux en phosphate de calcium et qu'on ajoute à ce système un tampon phosphate tel que sa concentration dans le système final soit $\frac{M}{50}$; alors la solution présente, immédiatement après préparation, une biréfringence d'écoulement du type grandes particules dissymétriques.

La même expérience effectuée en absence de gélatine ne conduit pas à une solution présentant de la biréfringence d'écoulement.

La comparaison de ces différents résultats permet d'affirmer que les agrégats que révèle la biréfringence d'écoulement sont en majeure partie constitués de gélatine, mais que leur formation exige la présence simultanée de phosphate de calcium et de phosphate de potassium (ou de sodium) en quantités suffisantes.

4°) *NaCl en présence de tampon acétate.*

On a étudié l'évolution à 20° C de solutions contenant 1,26 % de gélatine à pH 4,3 en tampon acétate $\frac{M}{50}$ (0,0164 CH_3COOH + 0,0036 CH_3COONa).

1°) Tampon acétate seul.

La présence de tampon acétate ne modifie pas très notablement l'évolution d'une solution de gélatine. La courbe χ (t) se compose toujours de deux parties : la première indique une rapide diminution de χ (t), la seconde montre qu'ensuite χ reste constant, mais cette valeur limite s'est abaissée (16° au lieu de 22°). Quant à l'intensité de la biréfringence, elle est légèrement plus faible, pour un temps et un gradient donnés, que celle relative à une solution sans tampon.

2°) Tampon acétate + NaCl.

Les courbes χ (t), Δ (t) gardent la même allure que celles obtenues avec NaCl seul. La concentration en sel qui provoque des modifications sensibles dans la vitesse d'évolution du système se situe encore entre $\frac{M}{10}$ et $\frac{M}{2}$. On a observé sur une solution de concentration 2 M en NaCl que l'angle d'extinction atteint la même valeur limite qu'avec une solution contenant seulement le tampon, mais, par contre, la solution contenant NaCl demeure parfaitement fluide et sa biréfringence reste plus faible ($9,3.10^{-7}$) que celle de la solution ne contenant que le tampon (20.10^{-7}).

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. D. Ferry. — *Advances in Protein Chemistry*, **4** (1948), 1.
(2) M. Joly. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **30** (1948), 398 et **31** (1949), 105.
(3) M. Joly. — *Kolloïd Z.*, **115** (1949), 83.
(4) V. R. Gray. — *Nature*, 164 (1949), 584.
(5) V. R. Gray. — *J. Chimie Physique* (à paraître).
(6) A. Peterlin et H. A. Stuart. — *Z. Physik*, **112** (1939), 1 et 129.
(7) M. A. Scheraga, J. T. Edsall et J. O. Gadd. — *J. Chem. Phys.*, **19** (1951), 1101.
(8) Ch. Sadron. — *J. de Physique*, **8** (1937), 481 et **9** (1938), 381.
(9) M. A. Scheraga. — *J. Chem. Phys.*, **19** (1951), 983.
(10) M. Joly. — *J. de Physique*, **12** (1951), 900.
(11) M. Joly. — *Trans. Faraday Soc.*, **48** (1952), 279.
(12) V. R. Gray. — Proceding International Congress of Rheology, Amsterdam, 1949.
(13) E. Barbu et M. Joly. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **32** (1950), 123.
(14) J. Pouradier. — *J. de Chimie, Physique* **47** (1950), 11.

EFFET DES HYDROCARBURES SUR L'OXYDATION RADIOCHIMIQUE DU SULFATE FERREUX

par Mme C. VERMEIL, MM. M. COTTIN et M. HAISSINSKY.

Manuscrit reçu le 15-7-52

Au cours d'expériences d'irradiation aux rayons γ de Ra de solutions aqueuses de Fe^{++}, en ampoules scellées mais en présence d'air, nous avons parfois obtenu des rendements ioniques anormalement élevés. D'après la technique de scellement utilisée, nous avons pensé que l'effet était dû au gaz d'éclairage contaminant l'atmosphère de l'ampoule. Les constituants principaux de ce gaz étant l'hydrogène et le méthane, il nous a paru intéressant d'examiner l'influence de divers hydrocarbures sur cette réaction radiochimique.

5 cm³ d'une solution de sel de MOHR 10^{-3} M dans H_2SO_4 0,8 N ont été additionnés de 0,1 cm³ d'hydrocarbure liquide et soumis dans un tube à essai en pyrex, fermé par un bouchon, à l'action des rayons γ de 400 mC de Ra. Les tubes ont été placés dans deux cercles concentriques à des distances telles de la source que les solutions les plus proches (couronne interne) recevaient 7 *r*/min. et les plus éloignées (couronne externe) 1,8 *r*/min. Les hydrocarbures utilisés ont été : hexane, heptane, octane, hexadécane, éther de pétrole, paraffine solide (couche mince enduisant la paroi), benzène, toluène, xylène et cyclohexane. Après l'irradiation, la quantité de Fe^{+++} formée a été dosée au spectrophotomètre UNICAM ($\gamma = 304$ mμ). Dans presque tous les cas examinés, le rendement de l'oxydation a augmenté considérablement. Par rapport aux solutions exemptes d'hydrocarbures, la variation peut atteindre 500 % (cyclohexane, 22 h. couronne externe). Suivant la nature de l'hydrocarbure, l'effet reste pratiquement inchangé, augmente ou diminue avec l'augmentation de la durée d'irradiation. La dernière relation est illustrée dans le tableau suivant, où le rendement est exprimé en unités G (nombres de molécules oxydées par 100 e.v., G en l'absence d'hydrocarbures étant 20) :

Octane 7 *r*/min. durée	G	cyclohexane 1,8 *r*/min. durée	G
7 h. 45 min.	26,5	21 h. 50 min.	110
15 h. 15 min.	29,7	39 h. 30 min.	84
22 h. 45 min.	32,5	47 h.	90
38 h. 30 min.	30	63 h. 20 min.	76

L'influence de la durée d'irradiation est encore plus accentuée en opérant avec des intensités beaucoup plus élevées, telles que nous en avons obtenues avec une installation de rayons X (anticathode en Mo, 21 kV, 7.400 *r*/min., 3 cm³). Pour des durées très courtes, la présence d'hydrocarbures fait ici aussi augmenter le rendement, mais avec la prolongation de l'irradiation, celui-ci diminue rapidement, de sorte que le rendement moyen mesuré devient inférieur aux valeurs normales.

Durée	xylène	hexane
1 min.	37,5	33
2 min.	30,5	30
3 min.	28,7	23
5 min.	24	20
10 min.	17	17
30 min.	9,3	—
60 min.	7,6	9,3

Nous reviendrons plus tard sur les détails et la signification de ces expériences, mais il semble dès maintenant que les effets observés sont dus à la formation par les hydrocarbures de composés intermédiaires (radicaux libres et peroxydes) qui favorise initialement l'oxydation du sel de fer par des réactions en chaîne et peuvent l'entraver ensuite, lorsque leur accumulation devient suffisante pour qu'ils réagissent de préférence entre eux au lieu de contribuer à l'oxydation. La formation de peroxydes dans une réaction en chaîne a été déjà envisagée par KOLTHOFF et MEDALIA [1] pour l'oxydation de Fe^{++} par H_2O_2 en présence de composés organiques *oxygénés* et par DEWHURST [2] pour l'augmentation de l'oxydation radiochimique de Fe^{++} (par les rayons γ de Rd-Co) en présence d'*alcools*.

Paris, Institut du Radium

(1) I. KOLTHOFF et A. MEDALIA. — *J.A.C.S.*, 1949, **71**, 3777, 3784.

(2) H. DEWHURST. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1329.

COMPTES RENDUS DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Séance du 4 mars 1952

C. Gibby. — **Adsorption à l'interface entre deux liquides.**

La relation de Gibbs sous sa forme bien connue $\Gamma = -d\sigma/d\mu$ ne concerne qu'un seul soluté et ne prend pas en considération les charges électriques aux interfaces. Or, les solutions dont on se sert ne sont que rarement simples et des charges électriques peuvent toujours apparaître aux surfaces des solutions aqueuses. Il est alors très important de faire des mesures directes de l'adsorption aux interfaces fluides ainsi que des mesures des tensions interfaciales des systèmes.

Il est toujours souhaitable de pouvoir se servir de corps de constitution simple, mais les substances simples ne s'adsorbent pas fortement et l'on a été obligé de s'occuper des matières colorantes malgré les difficultés d'en purifier quelques-unes.

Les résultats obtenus concernent surtout le méthyl orange, l'orangé II, le bleu de méthylène, le rouge Congo et le Bordeaux extra aux interfaces entre l'eau et trois liquides : le benzène, le chlorobenzène et l'éther de pétrole. Plus tard, les expériences se sont étendues aux interfaces mercure-solutions. Les matières colorantes avaient été soigneusement purifiées.

Les liquides organiques sortant d'un ajutage s'écoulaient sous forme de gouttes à travers les solutions. Arrivées en bout de course, ces gouttes fusionnaient, abandonnant dans un réservoir leurs couches adsorbées. La solution dans le réservoir devenait alors plus concentrée et était dosée par colorimétrie.

La superficie totale des gouttes a varié entre vingt et soixante mètres carrés. On peut ainsi déterminer directement la quantité de soluté adsorbé par unité de surface sans utiliser la relation de Gibbs. Les résultats étaient reproductibles et ne dépendaient pas de la durée de contact, c'est-à-dire de la vitesse de chute des gouttes.

Dans un but de comparaison, les tensions interfaciales ont été mesurées afin de calculer les adsorptions selon la relation de Gibbs. Ces tensions interfaciales ont été mesurées par la méthode des gouttes, c'est-à-dire dans les conditions même de durée où se fait l'adsorption dans les expériences précédentes.

Avec le mercure, on a opéré dans des conditions expérimentales tout à fait différentes. Les gouttelettes de mercure très fines qui tombent à travers la solution deviennent tellement stables par les matières adsorbées qu'elles constituent une espèce de boue qu'on peut recueillir grâce à un siphon ou un robinet et la substance adsorbée est entièrement retenue. On la récupère par centrifugation.

Résultats. — Les courbes de tension interfaciale en fonction de la concentration sont de trois types :

1er *cas* : la courbe descend continuellement.

2e *cas* : elle atteint un palier.

3e *cas* : elle passe par un minimum.

Les allures des courbes du rouge Congo et du Bordeaux extra présentent toutes les deux la même particularité très spéciale, bien qu'il y ait des raisons de croire que l'un forme des micelles, mais que l'autre n'en forme pas.

Si l'on examine, d'autre part, les adsorptions déterminées directement sans utiliser la relation de Gibbs, on constate qu'elles se divisent en deux classes. Les unes montent jusqu'à un maximum et y restent, par exemple le bleu de méthylène et l'orangé II sur toutes les interfaces organiques. On voit que ces résultats ne concordent jamais avec les courbes prétendues « théoriques » déduites, par la relation de Gibbs, à partir des mesures de tension superficielle.

Les autres courbes montent jusqu'à un maximum et tombent ensuite vers ou même jusqu'à zéro, par exemple le méthyl-orange, le rouge Congo et le Bordeaux extra sur les interfaces organiques et toutes les matières colorantes adsorbées à la surface du mercure.

Quoique les courbes aient quelquefois la même allure que celles qu'on peut appeler « théoriques », l'échelle est toujours différente.

Les résultats ont été discutés spécialement du point de vue d'une représentation mécanistique de l'adsorption en faisant intervenir les forces intermoléculaires entre solvant et molécules dissoutes.

Séance du 12 mars 1952

M. Bonnemay. — **Sur une méthode électrochimique de détermination des entropies d'ionisation.**

L'auteur expose une méthode de détermination des effets de température des demi-piles, ainsi que les résultats qu'elle a donnés jusqu'ici. Cette méthode conduit également à l'étude expérimentale des potentiels de jonction de température ; dans certains cas, elle permettrait d'atteindre les coefficients de diffusion thermique des ions.

Une étude critique permettra de préciser le degré d'approximation et les limites d'application du procédé qui est confronté avec les résultats de la littérature.

Séance du 26 mars 1952

J. J. Trillat. — **Action des électrons sur le bromure d'argent.**

Dans des travaux antérieurs, j'ai montré qu'il était possible d'étudier, par diffraction électronique, le comportement du bromure d'argent sous l'action de la lumière et des électrons ; la libération d'argent peut alors s'observer d'une façon en quelque sorte cinématographique, grâce à la faculté que possèdent les faisceaux d'électrons monocinétiques de se diffracter sur les produits mêmes auxquels ils ont donné naissance. La formation d'argent microcristallisé se décèle dès les premiers instants pour l'émulsion photographique (gélatinobromure d'argent) soumise à l'action des électrons, tandis qu'elle ne s'observe pas pour le bromure d'argent préparé par voie chimique.

J'ai cherché à obtenir, par une autre méthode, des films très minces d'halogénures d'argent. Pour cela, on chauffe dans le

vide des cristaux d'AgBr dont la vapeur est recueillie et condensée sur un support approprié, consistant en une fine pellicule de collodion ou de gélatine, ou encore une surface de glycérine. De tels films, examinés par la méthode de transmission, donnent lieu à de beaux diagrammes de diffraction électronique, indiquant une structure microcristalline désordonnée de AgBr (anneaux de Debye-Scherrer) ; si, au contraire, la condensation a lieu sur une face fraîche de clivage (200) de NaCl, le film obtenu est unicristallin (taches de diffraction isolées), le réseau de NaCl étant, en effet, très voisin de celui de AgBr.

L'étude de ces films est effectuée en tous points au moyen d'un faisceau électronique de 45 à 55 kV (diamètre 0,01 mm.) et durant des temps variables, compris entre quelques secondes et une heure. D'une façon générale, et sous l'influence locale du bombardement électronique, on observe l'apparition plus ou moins rapide d'anneaux de diffraction superposés au diagramme primitif d'AgBr, et qui proviennent d'argent libéré sous la forme de très petits cristaux disposés au hasard ; en général, aucune orientation privilégiée de l'argent ne se manifeste, même si l'on part de préparations unicristallines d'AgBr.

La vitesse de formation de l'argent est extrêmement variable suivant la préparation et suivant le point examiné. L'épaisseur joue un rôle certain, ainsi que la plus ou moins grande perfection de la structure cristalline du bromure d'argent, comme nous l'avions d'ailleurs signalé autrefois. Il arrive que certaines régions ne montrent, dès le début, que le diagramme d'argent seul, tandis que d'autres, au contraire, ne donnent que le diagramme de bromure d'argent inaltéré, quelle que soit la durée de l'irradiation.

Les pellicules d'AgBr peuvent, après exposition à la lumière ou aux électrons, être développées en les déposant simplement à la surface d'un bain de révélateur. L'examen de ces films développés montre uniquement des anneaux d'argent polycristallin sans aucune orientation privilégiée, et cela, quel que soit le mode de préparation du bromure.

De nombreuses autres particularités intéressantes ont pu être constatées. Citons, en particulier, la recristallisation des films épais d'AgBr sous l'influence du bombardement électronique ; l'effet thermique qui se manifeste par une désorientation locale des cristaux uniques ; l'influence de la nature du support, et en particulier de la gélatine sur la vitesse de formation de l'argent ; l'apparition de traînées radiales faisant songer à de l'astérisme, mais dues en réalité à l'accumulation de charges électriques dans les taches de diffraction.

Ces études complètent nos recherches antérieures, ainsi que celles effectuées depuis quelques années au moyen du microscope électronique sur le comportement du bromure d'argent ou de l'émulsion photographique vis-à-vis de la lumière ou des électrons. Elles apportent des éléments d'information dont doivent tenir compte les théories sur la formation de l'image latente et sur la solarisation.

Séance du 23 avril 1952

E. Roth. — **Techniques et résultats de la mesure des masses et des abondances isotopiques.**

Plusieurs laboratoires aux Etats-Unis se consacrent à la mesure précise des masses atomiques. L'appareillage mis en œuvre diffère, en général, notablement des instruments qui étaient classiques jusqu'à il y a quelques années (appareils de Mattauch et autres spectrographes de masse). Nier, en modifiant les appareils qu'il utilisait pour la mesure des abondances isotopiques, a obtenu des mesures de masse à l'aide d'une technique relativement simple, ce qui lui a permis de faire un grand nombre de déterminations en très peu de temps.

Parallèlement, les mesures à l'aide des instruments à temps de parcours, c'est-à-dire basées sur la mesure des durées de révolution des ions dans un champ magnétique, font déjà concurrence aux méthodes classiques. Ainsi, Goudsmit obtient pour le plomb des résultats en excellent accord avec ceux de Duckworth qui travaille avec un instrument du type Dempster.

Le nouvel appareil de Hipple, transformé en cours de construction en instrument à temps de parcours, permettra sans doute de gagner une décimale sur la plupart des mesures de masse.

Dès maintenant, la précision des mesures de masse par spectrométrie de masse est aussi bonne que celle des mesures nucléaires. Toutefois, un désaccord systématique semble exister dans la détermination de la masse du carbone, ce qui se répercute sur les mesures de toutes les autres masses, puisque les hydrures de carbone servent d'étalons secondaires de masse.

L'accord existant entre les déterminations nucléaires et les autres est d'environ 40.10^{-6} unités physiques de masse (ou si l'on veut : 40 kilovolts), alors que la précision serait de 17.10^{-6} pour les mesures nucléaires et de 6.10^{-6} pour les mesures de Nier.

En ce qui concerne les mesures d'abondances isotopiques, Urey, au moyen de mesures précises sur l'abondance de ^{18}O, a réussi à établir des groupes donnant les variations de température qui ont pu se produire, par exemple au cours de la vie d'un fossile. Les variations mesurées sont de l'ordre de 0,03 % en oxygène et l'analyse des couches successives dont est formée la coquille d'un fossile, permet de relever des variations correspondant à une amplitude totale de température de 4,5° C.

Enfin, Thode au cours de ces dernières années a fait une revue systématique des abondances isotopiques des soufres d'origines les plus diverses. Il a trouvé des variations extrêmes du rapport $^{32}S/^{34}S$ de l'ordre de 7 %.

Par contre, les soufres météoritiques qu'il a examinés sont tous de compositions très voisines ($^{32}S/^{34}S = 22,20$).

Enfin, en étudiant dans des minerais de même âge géologique la composition des sulfures et celle des sulfates, il a pu établir que ces compositions, qui diffèrent d'environ 7 % pour les roches de dépôt récent, deviennent très voisines lorsqu'on remonte dans le temps, et ne diffèrent plus pour des roches vieilles de 800 millions d'années.

Si l'on admet que le passage de l'état de sulfure à l'état de sulfate et réciproquement est exclusivement dû à l'action de bactéries dans la nature, peut-être ces mesures de Thode permettent-elles d'assigner, pour le début de la vie bactérienne, une origine précise.

Séance du 14 mai 1952

M[lle] S. Trautmann et L. Ambard. — **Répartition des électrolytes dans une solution de protéines.**

Lorsque, dans une solution alcaline de protéines, on sélectionne — par une technique dont il est donné la description — des couches de liquide situées à différentes distances des molécules d'albumine, leur analyse chimique montre qu'elles ont des constitutions différentes. Aux approches des protéines, la concentration des bases s'élève, tandis que celle des sels s'abaisse. Si, d'autre part, dans la solution des protéines, on fait varier tantôt la quantité de bases et tantôt la quantité de sels, on constate encore que les courbes de concentration des bases et des sels sont interdépendantes. Cet état de choses peut s'expliquer par l'intervention simultanée de trois facteurs, à savoir : l'attraction de nature électrostatique émanée des protéines portant des charges négatives, l'inégale mobilité des couples ioniques constituant les bases et les sels et enfin les processus de la diffusion.

Séance du 25 juin 1952

I. Prigogine et Mme L. Saraga. — **Sur la tension superficielle et le modèle cellulaire de l'état liquide.**

Le modèle cellulaire de l'état liquide, sous la forme développée récemment par Prigogine et Mathot, a été appliqué au calcul de la tension superficielle, de l'entropie superficielle et de l'énergie superficielle des liquides. L'énergie superficielle provient, dans ce modèle, de ce que le nombre des premiers voisins des molécules de la couche capillaire, supposée monomoléculaire, est inférieur à celui des molécules au sein du liquide. L'entropie superficielle provient, d'une part, d'une augmentation du volume accessible de la cellule pour les molécules de la couche, d'autre part, d'une structure lacunaire de cette couche. En recherchant les conditions d'énergie libre minimum, on trouve, en effet, qu'une partie seulement des cellules de la couche capillaire (70 % environ) sont occupées. Le modèle utilisé est en accord satisfaisant avec l'expérience.

Jacques Duclaux. — **Epaisseur de la couche de passage.**

Il semble logique d'admettre que, si un liquide avait une densité constante jusqu'à sa surface, considérée comme surface géométrique, sa tension superficielle serait nulle. D'autre part, une couche mince superficielle d'un corps quelconque diminue la tension de ce liquide en lui ajoutant une pression superficielle On peut calculer, en appliquant à titre de grossière approximation la loi des gaz, le nombre de molécules de ce corps qui annulerait de cette manière la tension. Il est indépendant de sa nature. Conformément à notre conception, nous admettrons que le même nombre de molécules du liquide lui-même annulerait aussi sa tension en le rendant homogène jusqu'à sa surface. En calculant l'épaisseur qu'elles occuperaient sous la densité normale, on trouve un nombre toujours de l'ordre de grandeur de la dimension de la molécule, quelquefois voisin. Les métaux fondus font exception. On peut ainsi arriver par un moyen très simple, susceptible de perfectionnement, à une évaluation de l'épaisseur de la couche de passage. Inversement, partant d'une hypothèse sur l'épaisseur, on retrouve la tension superficielle.

SUR QUELQUES CARACTÉRISTIQUES DE LA RÉACTION CHIMILUMINESCENTE DU 3-AMINOPHTALHYDRAZIDE AVEC L'HYPOCHLORITE DE SODIUM

par M. André BERNANOSE
(Faculté de Pharmacie de Nancy)

Manuscrit reçu le 13-5-52

SOMMAIRE

L'oxyluminescence du 3-aminophtalhydrazide par les hypochlorites se présente sous des aspects différents de ceux de la réaction par l'eau oxygénée seule ou en présence de catalyseurs ou d'autres oxydants. On décrit ici une partie du montage réalisé au laboratoire en vue de l'étude photométrique des chimiluminescences faibles. Grâce à l'emploi de cellules photoélectriques à multiplication d'électrons, il est devenu possible de faire une étude quantitative de la lumière émise dans des conditions variées. On complète ainsi les résultats antérieurs. Le rendement quantique passe par un maximum pour un pH de 10,5. Le déclin de l'intensité lumineuse suit une loi exponentielle simple. Une augmentation du pH a pour effet de toujours diminuer la vitesse de la réaction chimiluminescente.

Introduction

Les cyclohydrazides s'oxydent avec luminescence en présence de nombreux oxydants Le phénomène a été découvert par Lommel dans le cas du 3-aminophtalhydrazide qui donne le rendement quantique le plus élevé ; il en avait confié l'étude à Albrecht [2]. Par la suite, de nombreux auteurs se sont attachés à l'étude de ces phénomènes, pour la bibliographie desquels nous renvoyons à deux analyses que nous avons publiées antérieurement [3, 4]. En particulier, ces réactions luminescentes ont été proposées à divers emplois en chimie analytique.

Diverses hypothèses ont été proposées pour expliquer le mécanisme de l'émission lumineuse, sans que l'accord n'ait encore pu se faire.

Les travaux ont surtout porté sur l'oxydation par l'eau oxygénée. Mais cette réaction apparaît comme assez complexe du fait qu'il est courant d'avoir à utiliser plusieurs dizaines de molécules de cet oxydant pour une d'hydrazide.

Au contraire, les hypochlorites alcalins et le chlorure de chaux déterminent une luminescence rapide et qui ne peut plus être renouvelée par addition d'oxydant.

C'est encore Albrecht [2] qui a signalé le premier ces types de réaction Mais les hypochlorites ont surtout été employés depuis sous forme d'addition à des mélanges d'hydrazide et d'H_2O_2, ce qui permet de rendre l'émission de lumière presque instantanée et plus intense qu'en présence d'hypochlorite seul [Zellner et Dougherty [10] ; Drew et Garwood [11] ; Bernanose [5]].

Harris et Parker [7] ont même évalué le rendement lumineux en variant les proportions des divers réactifs, mais devant la complexité des résultats obtenus, ils n'ont pas pu tirer de conclusions quant au mécanisme de la réaction.

Dans ces conditions, nous avons pensé qu'il devait être plus simple de prendre chaque réactif oxydant séparément, maintenant que l'électronique a permis de réaliser des montages souples et sensibles.

Déjà, dans une étude antérieure [5] en utilisant des cellules à couche d'arrêt, nous avions déterminé qu'une molécule de ClONa correspondait à une molécule d'hydrazide et nous avions montré que le rendement lumineux décroissait lorsque le pH augmentait et que la loi de décroissance s'accordait avec l'hypothèse de l'existence d'un corps existant sous deux formes en équilibre entre elles et avec les ions H^+. En particulier, on pouvait supposer qu'il s'agissait là d'une forme fluorescente en équilibre avec une forme non fluorescente.

Mais la sensibilité de ce montage ne permettait pas de suivre le rendement pour les pH plus faibles que celui qui correspond au maximum d'émission. C'est donc ce domaine que nous avons plus spécialement étudié ici, tout en cherchant à compléter nos résultats antérieurs.

MONTAGE PHOTOMÉTRIQUE

Nous décrirons successivement le schéma électrique, puis le montage optique et nous montrerons comment il peut être employé pour ces expériences.

1. Schéma électrique du montage photométrique

Le montage réalisé au laboratoire pour l'étude des émissions de lumière produites par de faibles sources luminescentes a été réalisé pour fonctionner soit avec des cellules à multiplication d'électrons, soit avec des photocompteurs. Nous ne décrivons ici que les circuits correspondant au premier type de récepteur qui a été seul utilisé dans les présentes expériences.

On reconnaît sur la figure 1 les différentes parties :

Deux alimentations en courant continu haute tension stabilisée à partir du secteur 110 V alternatif donnent chacune des tensions comprises entre 400 et 1.500 V. Elles peuvent être mises en série. Le pôle positif de leur ensemble est relié à la terre.

Les cellules photoélectriques à multiplication d'électrons R.C.A. 931 A, IP 21 et IP 22 sont montées à l'intérieur de boîtes métalliques mises au sol. Les tensions intermédiaires nécessaires sont prises sur un diviseur de tension constitué par dix résistances de 150.000 ohms également enfermé dans le même blindage. On a ménagé, grâce à l'interrupteur I_5, la possibilité d'éliminer la résistance du dernier étage d'amplification afin de pouvoir éventuellement appliquer à cet étage une tension extérieure. La tension totale appliquée est comprise entre 800 et 1.200 volts.

Une autre cellule à grilles accélératrices, type Lallemand, à dix-huit étages d'amplification, peut être substituée aux précédentes, mais elle nécessite une alimentation d'au moins 1.800 V à son diviseur de tension. Par rapport à la cellule IP 21 dont nous disposons, elle présente pour les spectres des hydrazides, dont le maximum est dans le bleu, une sensibilité plus élevée à tension par étage égale, mais elle peut supporter sans inconvénient des tensions plus élevées, ce qui développe considérablement son avantage lorsqu'on recherche une haute sensibilité.

Enfin, nous disposions également de deux autres cellules Lallemand, à huit étages, l'une sensible pour le visible et l'autre pour l'ultraviolet.

Le courant de sortie peut être soit envoyé directement dans le galvanomètre par l'intermédiaire d'une résistance de protection r_{13} de 65.000 ohms, soit dans un amplificateur à courant continu (« voltmètre amplificateur » du C.E.A.), débitant sur le même galvanomètre.

En réalité, le montage comporte deux galvanomètres : l'un, G_1 (A.O.I.P., type « 562.23 » à index lumineux) permet les lectures directes et sert à régler la sensibilité du montage en envoyant sur la cellule la lumière d'une petite lampe de poche alimentée sous tension constante après traversée d'un écran gris neutre très absorbant ; l'autre, G_2 (Kipp, type « original ») est associé à un enregistreur à papier photographique faisant 1 tour par 15 min. (fig. 1).

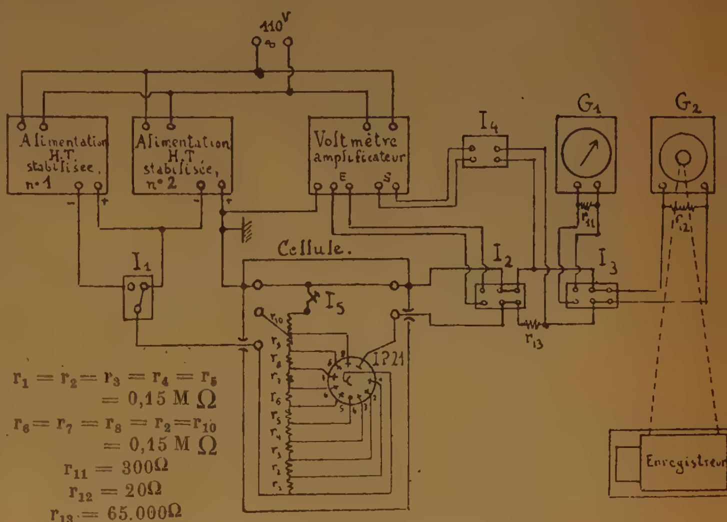


Fig. 1. — Schéma électrique.

La manœuvre de l'ensemble consiste donc, la cellule choisie et branchée, à lui appliquer une tension d'alimentation convenable. L'inverseur I_2 permet de réaliser, soit le débit direct du courant photoélectrique amplifié par la cellule dans un galvanomètre, soit l'envoi de ce courant dans l'amplificateur en fermant alors l'interrupteur double I_4. L'inverseur I_3 permet soit l'emploi de G_1 pour les lectures directes, soit l'emploi de G_2 pour les enregistrements.

2. Montage optique.

Il comprend la source luminescente, un obturateur et la cellule. L'ensemble est protégé des lumières parasites extérieures par un voile de tissu opaque qui ne laisse accès qu'à l'ouverture du tube à réaction. La figure 2 représente ce montage ; on n'y a pas fait figurer la petite lampe étalon, placée latéralement.

Source chimiluminescente.

Les mélanges de réactifs étaient faits dans le fond d'une petite éprouvette à l'intérieur de laquelle tournait un minuscule agitateur de verre en hélice. Les quantités de liquide employées étaient de 20 cm³.

Afin de parer aux irrégularités de l'émission lumineuse suivant les directions, nous avons placé

le fond du tube au centre d'une petite sphère d'intégration, réalisée par un moulage en plâtre autour d'un ballon sphérique. Ce système, quoique d'apparence sommaire, nous avait donné des résultats satisfaisants dans nos expériences antérieures.

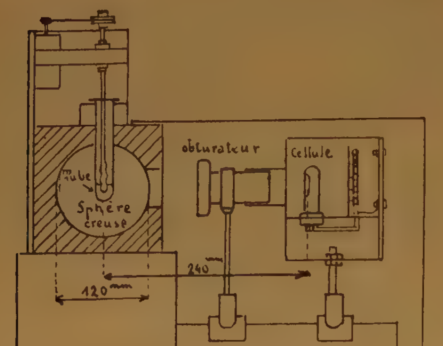


Fig. 2. — Montage optique

Obturateur.

C'est un obturateur ordinaire de photographie comportant un diaphragme dont la manœuvre permet un mode optique de réglage de la sensibilité.

Cellule.

Les phototubes R.C.A. étaient montés avec leur diviseur de tension dans une boîte métallique mise au sol. La surface sensible était à une distance de 240 mm. environ de l'axe du tube luminescent. A pleine ouverture du diaphragme, le faisceau utile n'était limité que par le contour de la surface sensible. Les cellules LALLEMAND étaient montées de façon analogue.

3. — Emploi du montage photométrique.

Les quantités de lumière émise étaient obtenues, à une constante près, par la mesure de l'aire de la courbe enregistrée. Mais le galvanomètre présente une inertie qui semble devoir fausser les résultats lorsque l'intensité lumineuse varie rapidement.

On peut montrer que les fluctuations dont la durée est de l'ordre de grandeur de la période du galvanomètre ne modifient pas l'aire de la courbe, et qu'ainsi l'intégrale reste bien proportionnelle à la quantité totale de lumière.

Une telle démonstration a déjà été donnée dans un précédent travail (5) dans le cas d'une cellule à couche d'arrêt et vérifiée par l'expérience. On peut en donner une autre analogue pour le cas d'une cellule débitant, sous tension élevée, un courant proportionnel au flux lumineux.

A partir de l'équation du mouvement du galvanomètre :

$$K \frac{d^2 \theta}{dt^2} + C\, \theta\, \Phi_0 = \frac{i}{10} \qquad (1)$$

avec θ = angle de rotation du cadre du galvanomètre ; K = constante caractéristique du galvanomètre ; C = constante de torsion de l'équipage ; Φ_0 = flux maximum traversant le cadre ; i = intensité traversant le galvanomètre ; cette dernière valeur s'obtenant à partir de la loi d'OHM :

$$v = g\, i + \varepsilon \qquad (2)$$

avec v = différence de potentiel aux bornes du galvanomètre ; g = résistance interne du galvanomètre ; ε = f.e.m. prenant naissance à l'intérieur du cadre par suite de sa rotation :

$$\varepsilon = 10^{-8}\, \Phi_0 \frac{d\theta}{dt} \qquad (3)$$

on obtient l'équation différentielle :

$$K \frac{d^2\theta}{dt^2} + 10^{-9} \frac{\Phi^2}{g} \frac{d\theta}{dt} + C\,\theta = \frac{\Phi_0\, v}{10\, g} \qquad (4)$$

On peut alors intégrer cette équation pour un intervalle de temps suffisamment grand par rapport à la durée des perturbations.

Il en résulte ainsi des simplifications :

$$C \int_{t_0}^{t_1} \theta\, dt = \frac{\Phi_0}{10\, g} \int_{t_0}^{t_1} v\, dt \qquad (5)$$

Le premier membre est proportionnel à l'intégrale de la courbe enregistrée. Il faut donc montrer que le second est bien proportionnel à la quantité d'électricité débitée par le montage, puisqu'on suppose que l'intensité est proportionnelle au flux lumineux.

Si on pose pour simplifier :

$$A = \int_{t_0}^{t_1} v\, dt$$

On peut admettre ici que les courants induits dans le cadre du galvanomètre se ferment uniquement dans le circuit cadre-shunt.

De sorte que si l'on désigne par q et q' les quantités d'électricité qui traversent respectivement le galvanomètre et son shunt, de résistance s, la quantité

totale Q qui a traversé l'ensemble du galvanomètre et du shunt et qui provient du montage est :

$$Q = q + q' = \left(\frac{1}{g} + \frac{1}{s}\right) \int_{t_0}^{t_1} v \, dt \quad (6)$$

En comparant donc (5) et (6), il vient (7) qui démontre la propriété invoquée :

$$\int_{t_0}^{t_1} \theta \, dt = \frac{\Phi_0}{10\, gC} \, \frac{Q}{\left(\frac{1}{g} + \frac{1}{s}\right)} \quad (7)$$

EXPÉRIENCES

On a utilisé les solutions suivantes :

1) Des solutions de 3-aminophtalhydrazide (« luminol ») à 1/200 de molécule/litre en milieux tampon.

2) Des solutions de ClONa au 1/100 de molécule/litre dans les mêmes milieux tampon.

Afin d'éviter au maximum de changer les produits présents dans les solutions, nous nous sommes adressé à la formule de Britton et Robinson [9] qui permet de préparer avec les mêmes solutions des mélanges tampon dans une large gamme de pH. Seuls les deux derniers tampons à pH élevés ont été obtenus à l'aide de simples solutions de NaOH.

Le pH était mesuré au moment des expériences grâce à un pH-mètre électronique. Il était le même dans chaque expérience pour la solution de ClONa et pour la solution correspondante de luminol.

On versait d'abord 10 cm³ de la solution de luminol dans le tube, puis l'agitateur mis en route, on laissait écouler la solution d'hypochlorite en léger excès par rapport aux proportions théoriques.

Afin de voir le rôle que pourraient jouer des traces de ClO_2Na présentes dans la solution comme impureté, nous avons procédé à quelques essais qualitatifs à partir de solutions de ClO_2Na. La luminescence obtenue à partir de ce sel est toujours beaucoup plus faible qu'à partir de ClONa et le plus souvent imperceptible. On peut, par contre, l'augmenter légèrement en ajoutant de l'eau oxygénée. Ainsi, il ne semble pas que le chlorite à l'état de traces puisse jouer un rôle notable dans nos expériences.

On a représenté sur la figure 3 les quantités totales de lumière émises à partir d'une même quantité d'hydrazide pour des pH croissants.

On observera sur cette courbe qu'il y a un optimum pour un pH de l'ordre de 10,5, fait analogue à celui qui a déjà été observé par la plupart des auteurs qui ont étudié l'action d'H_2O_2.

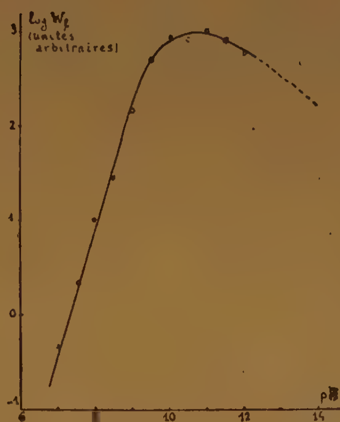


Fig. 3. — Variation de la quantité totale de lumière émise en fonction du pH.

Dans notre étude antérieure, nous avions étudié la partie descendante de droite et montré qu'elle pouvait être assimilée sensiblement à une portion de droite. Le présent travail montre que la partie gauche peut elle aussi être assimilée à une portion de droite.

Au-dessous d'un pH compris entre 6,5 et 7, aucune luminescence ne semble plus observable quelle que soit la sensibilité donnée au montage. Un fait analogue a d'ailleurs été observé par les différents auteurs dans le cas des mélanges luminol-eau oxygénée et ce dernier mélange en présence d'hémine (catalyseur) a même été proposé par Kenny et Kurtz [8] comme indicateur chimiluminescent dans les titrages acide-base.

Les courbes obtenues par enregistrement (intensité lumineuse I en fonction du temps t) apparaissent comme parfaitement assimilables à des exponentielles. Aussi en donnons-nous sur la figure 4 une traduction dans un diagramme à ordonnées logarithmiques pour un certain nombre de valeurs du pH.

On a tracé, pour préciser la droite horizontale, $I_0/2$ qui permet de voir les durées nécessaires pour que l'intensité lumineuse tombe à la moitié de sa valeur initiale.

On observe donc sur cette figure que la pente des droites ainsi obtenues diminue lorsque le pH augmente : les réactions sont d'autant plus lente que le milieu est plus alcalin.

Pour préciser ce dernier aspect du phénomène, on a représenté sur la figure 5 la variation du logarithme de K en fonction du pH, en ayant posé :

$$I = I_0 \, e^{-Kt} \qquad (8)$$

Au-dessus de pH = 10, la courbe est assimilable à une portion de droite. La rapidité des émissions lumineuses n'a pas permis de compléter la courbe au-dessous de pH = 10.

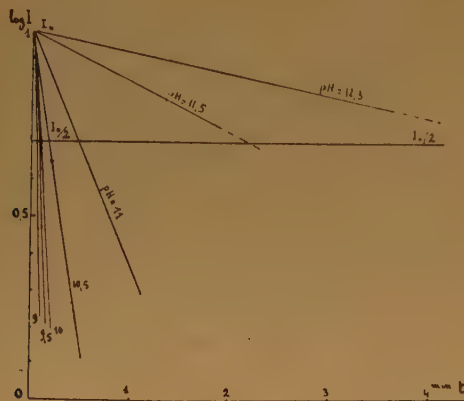


Fig. 4. — Variation de l'intensité lumineuse en fonction du temps.
(I_0 fixée arbitrairement à 10).

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Le phénomène peut ainsi être caractérisé par ses deux aspects principaux : l'intensité lumineuse en fonction du temps exprimée par la relation (8) et, d'autre part, la quantité totale de lumière émise W_1 (ou à une constante près, le rendement de luminescence) en fonction du pH, donnée par la figure 3, mais liée, par ailleurs, à I par la relation :

$$W_1 = \int_0^{\infty} I_0 \, e^{-Kt} \, dt \qquad (9)$$

L'expérience, donnant pour W_1 en fonction du pH une courbe à maximum présentant des parties rectilignes, on peut poser :

1) Si $7 < \text{pH} < 9{,}5$:

$$\log W_1 \simeq a \, \text{pH} + b \qquad (10)$$

2) Si $\text{pH} > 11$:

$$\log W_1 \simeq - a' \, \text{pH} + b' \qquad (11)$$

a, *b*, *a'* et *b'* étant des constantes, *a* et *a'* étant positifs.

D'autre part, et tout au moins pour des pH supérieurs à 10, on peut exprimer K par une relation du type :

$$\log K = - A \, \text{pH} + B \qquad (12)$$

où A et B sont des constantes positives.

Nous ne précisons d'ailleurs pas les valeurs numériques de ces constantes, que l'on peut déterminer sur la figure 4, mais qui ne présentent ainsi qu'un intérêt restreint du fait que nous n'avons pas cherché à faire ici des mesures absolues, les solutions de luminol étant susceptible de se modifier assez vite d'une façon que nous chercherons à préciser par la suite.

Sans vouloir faire ici d'hypothèse précise quant à la nature même des produits mis en jeu, on peut supposer que l'allure de la courbe de la figure 3 correspond à la superposition de deux phénomènes agissant en sens inverse l'un de l'autre en fonction du pH.

On peut imaginer, par exemple, qu'on ait en présence deux substances ionisables AH et BH, dont l'une est active sous forme d'ion tandis que l'autre n'est active que sous forme non ionisée, en se plaçant du point de vue du processus chimiluminescent.

On aurait ainsi :



$$\underset{1-x}{AH} \leftrightharpoons \underset{x}{A^-} + H^+ \qquad (13)$$

et :



$$\underset{1-y}{BH} \leftrightharpoons \underset{y}{B^-} + H^+ \qquad (14)$$

x et y représentant les fractions du corps à l'état ionisé, K_A et K_B les constantes d'ionisation.

La chimiluminescence étant supposée due à la réaction de A^- avec BH en proportion équimoléculaire, les autres formes disparaissant sans émission de lumière :

$$W_1 = L \frac{K_A}{[H^+] + K_A} \; \frac{[H^+]}{[H^+] + K_B} \qquad (15)$$

où L est une constante.

En milieu acide, K_A et K_B étant négligeables devant $[H^+]$, l'équation (15) se simplifie en :

$$W_1 \simeq L \frac{K_B}{[H^+]} \qquad (16)$$

d'où :

$$\log W_1 \simeq \log L + \log K_A + \text{pH} \qquad (16')$$

tandis qu'en milieu fortement basique, c'est $[H^+]$ qui devient négligeable devant ces mêmes constantes et (15) devient :

$$W_1 \simeq L \frac{[H^+]}{K_A} \qquad (17)$$

d'où :

$$\text{Log } W_1 \simeq \log L - \log K_B - \text{pH} \qquad (17')$$

Les équations (16') et (17') rendent ainsi compte des parties rectilignes de la courbe de la figure 3 et

permettraient même la détermination des constantes a, a', b et b'. Toutefois, ce calcul quelque peu simpliste conduit à la même pente en valeur absolue pour les deux parties rectilignes de la courbe, ce qui ne semble pas tout à fait réalisé, puisqu'en particulier à un pH de 14, la luminescence n'a pas disparu complètement.

La comparaison de (9) et (10) conduit à déterminer pour chaque pH la valeur de l'intensité initiale, observable expérimentalement, c'est-à-dire en somme à vérifier le fait que la décroissance de I est du type exponentiel, ce qui semble assez correctement réalisé.

Enfin, on peut s'expliquer l'allure de la courbe de la figure 5 en pensant que le pouvoir oxydant

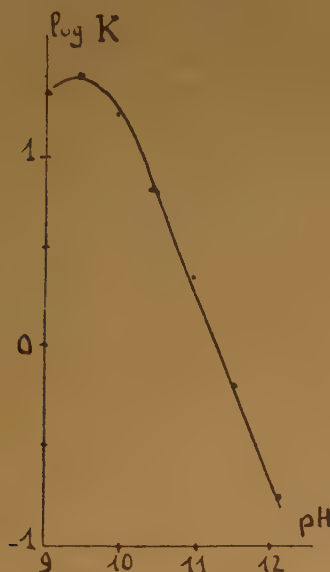


Fig. 5.

du milieu diminue aux pH élevés. Sans vouloir relier le coefficient K par une relation au potentiel de l'électrode de platine, on peut cependant comprendre que, qualitativement, la vitesse d'oxydation décroîtra lorsque, comme l'a montré expérimentalement ABRIBAT (1), ce potentiel décroît.

Cette étude précise ainsi les grandes lignes du phénomène. Mais il reste à définir les corps mis en jeu dont la nature doit pouvoir être atteinte par des méthodes chimiques et d'autres recherches physiques qu'il est dans nos intentions de pratiquer.

Toutefois, on peut, en se rapportant à une hypothèse antérieurement émise par GOLDFINGER, M[lle] BREMER et BERNANOSE (6) plus spécialement pour le cas de l'oxydation par l'eau oxygénée, hypothèse à laquelle nous avons apporté plusieurs vérifications physiques (5), on peut admettre que la chimiluminescence fait suite à l'oxydation d'une semi-quinone et que la nécessité d'un pH suffisamment élevé correspond au fait que cette semi-quinone doit se trouver sous forme ionisée. Il est possible, mais cela demande vérification, que l'inhibition de la chimiluminescence aux pH élevés soit due à l'existence du corps fluorescent responsable de l'émission lumineuse, sous une forme ionisée, moins fortement fluorescente que sous forme non ionisée.

Nous tenons ici à exprimer notre gratitude à M. le Directeur Général de l'Enseignement Supérieur, à M. le Directeur du Centre National de la Recherche Scientifique, ainsi qu'à M. le Doyen de la Faculté de Pharmacie de Nancy, qui ont mis à notre disposition les moyens matériels qui nous ont permis de réaliser l'installation photométrique du laboratoire, dont une partie a été décrite ici.

Nous sommes également particulièrement reconnaissant à M. LALLEMAND d'avoir bien voulu mettre à notre disposition plusieurs de ses cellules à multiplication d'électrons construites à l'Observatoire de Paris et notamment celle de très haute sensibilité, dont l'emploi doit permettre maintenant l'étude quantitative commode des phénomènes de chimiluminescence.

Nous voulons également remercier M. le Professeur BARRIOL de l'intérêt qu'il n'a cessé de porter à nos travaux et en particulier à l'étude théorique du montage utilisé.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. ABRIBAT. — *Bull. Soc. Chim.*, France, 1931, 49, 1119.
(2) H. O. ALBRECHT. — *Z. phys. Chem.*, 1928, 136, 321.
(3) A. BERNANOSE. — *Bull. Soc. Chim.*, France, 1950, 17, 567.
(4) A. BERNANOSE. — *Bull. Soc. Chim.*, France, 1951, 18, 329.
(5) A. BERNANOSE. — *Thèse Sc. Phys.*, Nancy, 1948.
(6) A. BERNANOSE, M[lle] Th. BREMER et P. GOLDFINGER. — *Bull. Soc. Chim. Belge*, 1947, 56, 269.
(7) L. HARRIS et A. S. PARKER. — *J. amer. chem. Soc.*, 1935, 57, 1939.
(8) F. KENNY et R. B. KURTZ. — *Anal. Chem.*, U. S. A., 1951, 23, 339.
(9) LOISELEUR. — *Techniques du Laboratoire*, p. 17 (Masson, éd.)
(10) C. N. ZELLNER et G. DOUGHERTY. — *J. amer. chem. Soc.*, 1937, 59, 2580.
(11) H. D. K. DREW et R. F. GARWOOD. — *J. Chem. Soc.*, 1938, 791.

ESSAI DE THÉORIE DE L'EXCITABILITÉ CELLULAIRE INFLUX NERVEUX - AUTOMATISMES

(Premier Mémoire)

par René GIBERT

Manuscrit reçu le 27-5-52

SOMMAIRE

Un système de quatre réactions chimiques convenablement choisies peut avoir un comportement qui présente des analogies étroites avec celui de la matière excitable.

Ce mémoire a pour but de présenter un aperçu général d'une théorie de l'excitabilité cellulaire et d'en préciser quelques conséquences en vue de permettre la comparaison avec l'expérience. Etant donné l'ampleur du sujet, on s'est borné aux résultats qualitatifs, les concordances quantitatives ne pouvant être recherchées que par des comparaisons précises avec l'expérience qui seront effectuées ultérieurement.

L'exposé est divisé en trois parties.

Dans une première partie, on élabore les hypothèses fondamentales relatives aux phénomènes chimiques, on en déduit les équations fondamentales, dont on tire quelques conséquences générales. On montre, en particulier, que les mêmes équations rendent compte de l'excitabilité et de l'automatisme.

On formule ensuite une hypothèse sur la nature des phénomènes électrochimiques qui se produisent à la surface de la cellule, ce qui permet de relier les phénomènes chimiques internes aux actions électriques superficielles et d'exprimer les résultats de la théorie en fonction des grandeurs mesurées par les physiologistes.

Dans une dernière partie, on étudie plus particulièrement les conséquences que l'on peut déduire de la théorie au sujet de l'excitabilité du nerf.

Dans ce premier mémoire, on se limite à la construction d'un système chimique obéissant à la loi de « tout ou rien » et on précise ses propriétés fondamentales.

THÉORIE DES PHÉNOMÈNES CHIMIQUES FONDAMENTAUX DE L'EXCITABILITÉ CELLULAIRE

Les observations relatives à l'influx nerveux peuvent être groupées en deux classes :

a) observations relatives au déclenchement ;

b) observations relatives à la propagation.

Il apparaît, *a priori*, que les phénomènes de la première classe sont plus simples que ceux de la seconde, car si le mécanisme du déclenchement était connu, il serait possible d'interpréter la propagation comme une chaîne de déclenchements successifs, se provoquant les uns les autres, le long de la cellule.

On recherchera donc tout d'abord un mécanisme permettant de rendre compte du déclenchement.

A) Schématisation et analyse du problème.

Le phénomène essentiel et le plus caractéristique de l'excitabilité cellulaire paraît constitué par la loi du tout ou rien. On va donc tout d'abord schématiser le problème en construisant un système purement abstrait, rendant compte de cette loi. Ce système étant construit, on le matérialisera afin d'obtenir une interprétation des phénomènes étudiés par des faits connus.

Le premier problème à résoudre est donc le suivant :

Déterminer quelle doit être la forme de la loi d'évolution d'un système qui présente les propriétés suivantes :

a) après une petite perturbation, le système revient à son état initial de repos ;

b) si la perturbation dépasse un seuil déterminé, le système amorce une évolution qui l'éloigne de son état initial.

On étudiera ensuite la marche de cette évolution.

Pour cela, on représentera par x une grandeur dont la valeur détermine l'état du système et on

appellera x_0 sa valeur dans l'état de repos. On pourra porter les valeurs de x sur un axe (fig. 1). Si une petite perturbation Δx écarte le système de son état de repos, le système revient de lui-même à cet état : ce qui signifie que si le point représentatif est écarté de x_0, l'évolution du système (que l'on peut représenter par la vitesse $v = \frac{dx}{dt}$ du point représentatif) tend à le ramener en x_0. Donc cette vitesse est dirigée vers x_0 : elle est positive à gauche de x_0 et négative à droite. Mais si la perturbation Δx dépasse un certain seuil, c'est-à-dire si elle amène le point représentatif à droite d'un certain point x_1, le système amorce une évolution qui l'éloigne de son état initial : donc, à droite de x_1, la vitesse est dirigée vers la droite.



Fig. 1.

Il faut déterminer par quelle forme mathématique *la plus simple* il est possible de représenter la vitesse $\frac{dx}{dt}$ pour que le système envisagé présente les propriétés ainsi définies.

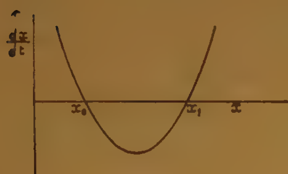


Fig. 2.

Il est évident que la relation représentée figure 2 :

$$(A) \quad \frac{dx}{dt} = A(x - x_1)(x - x_0) \quad \text{où} \quad x_1 > x_0$$

jouit bien des propriétés requises, comme on le vérifie facilement. En effet, pour :

$x < x_0$ $\quad x - x_0 < 0$ $x - x_1 < 0$ $\frac{dx}{dt} > 0$ pour $x_0 < x < x_1$ $\quad x - x_0 > 0$ $x - x_1 < 0$ $\frac{dx}{dt} < 0$	Pour $x > x_1$ $x - x_0 > 0$ $x - x_1 > 0$ $\frac{dx}{dt} > 0$

Un système régi par une loi d'évolution de la forme :

$$(B) \quad \frac{dx}{dt} = Ax^2 - Bx + C \quad \text{où les 3 paramètres}$$

sont positifs, équivalente à la relation précédente, suit donc une loi du « tout ou rien » pour toute stimulation se traduisant par une variation Δx de la grandeur x autour de sa position de repos x_0.

B) Développement des hypothèses.

La forme obtenue a un avantage : celui de n'impliquer encore aucune hypothèse. Mais elle rend compte uniquement de la période initiale du déclenchement et non de l'évolution ultérieure.

En effet, elle implique une évolution du phénomène, une fois déclenché, vers $x = \infty$, ce qui n'a évidemment aucun sens physique.

En outre, c'est une pure forme mathématique sans contenu physique Il est nécessaire de lui donner ce contenu afin de rattacher le phénomène étudié à des phénomènes connus.

On admettra donc que x représente la concentration d'une substance chimique X et que $\frac{dx}{dt}$ est la vitesse de formation de ce corps.

Dans ces conditions, la relation (B) implique un minimum de trois réactions élémentaires :

1) Une réaction de formation de X, représentée par le terme C. Si l'on désigne par Y le précurseur de X, cette réaction peut se représenter par :



(1) $\quad Y \rightarrow X + V$

et sa vitesse s'écrit :

$$C = \frac{dx_1}{dt} = k_1 y$$

où y est la concentration en Y.

2) Une réaction entraînant la disparition de X, que l'on peut représenter par :



(2) $\quad X + M \rightarrow Z + N$

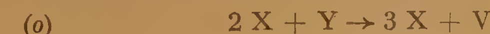
$$\text{donc :} \quad -Bx = -\frac{dx_2}{dt} = -k_2\, xm$$

où m est la concentration de M.

3) Une réaction de formation de X représentée par le premier terme. Cette réaction est plus complexe que les précédentes. En effet, sa vitesse doit être représentée par une expression de la forme :

$$\frac{dx_0}{dt} = Ax^2$$

Donc, réaction de formation de X, elle a une vitesse proportionnelle au carré de la concentration de X. Si l'on admet, par économie d'hypothèses, que le précurseur de X dans cette réaction est le même que dans la réaction (1), il faut donc écrire la réaction :



(o) $\quad 2\,X + Y \rightarrow 3\,X + V$

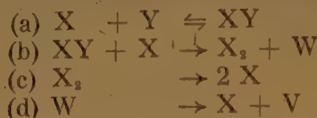
ce qui donne :

$$\frac{dx_0}{dt} = k_0\, x^2 y$$

Remarque.

Alors que les deux premiers mécanismes (monomoléculaire et bimoléculaire) se rencontrent fréquemment en cinétique chimique, les mécanismes trimoléculaires tels que celui-ci sont très rares.

Par analogie avec des cas bien étudiés (oxydation de l'oxyde azotique, par exemple), on peut rendre compte de cette réaction du troisième ordre par la suite de mécanismes bimoléculaires suivants :



(a) $X + Y \leftrightharpoons XY$
(b) $XY + X \rightarrow X_2 + W$
(c) $X_2 \rightarrow 2X$
(d) $W \rightarrow X + V$

La réaction (a) étant une réaction équilibrée rapide, la loi d'action de masse permet d'écrire la concentration de XY :

$$(XY) = K\,xy$$

Il s'ensuit que la vitesse de la réaction *b* s'écrit :

$$v_b = k_b\,(XY)x = k_b K\,x^2y = k_0 x^2 y$$

Si les réactions *a*, *c* et *d* sont beaucoup plus rapides que la réaction *b*, la vitesse du processus global est limitée par la vitesse de la réaction *b*, et l'on obtient bien ainsi la réaction du troisième ordre considérée.

Il est d'ailleurs probable que les développements ultérieurs de la théorie amèneront à analyser cette réaction d'une manière plus approfondie. Mais dans l'état actuel de nos connaissances, il paraît préférable de conserver cette hypothèse à cause de sa simplicité. (On remarquera qu'une telle réaction constitue une réaction autocatalytique en chaînes ramifiées, réactions qui ont été invoquées dans d'autres phénomènes biologiques.)

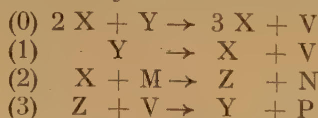
Il reste encore un point important à introduire dans nos hypothèses : c'est le retour du système à l'état initial après son évolution. Pour économiser les hypothèses, on admettra que le corps V, qui provient de la décomposition de Y avec libération de X, et le corps Z, qui provient de la réaction de X sur M, se combinent pour redonner Y :



(3) $Z + V \rightarrow Y + P$

D'où la vitesse : $\dfrac{dy}{dt} = k_3\,zu$

On aboutit ainsi au cycle de réactions suivant :



(0) $2X + Y \rightarrow 3X + V$
(1) $Y \rightarrow X + V$
(2) $X + M \rightarrow Z + N$
(3) $Z + V \rightarrow Y + P$

Le bilan global d'un tel cycle est donc simplement :

$$M \rightarrow N + P$$

C'est cette réaction qui doit fournir l'énergie dégradée par le cycle. Exoénergétique, sa vitesse est cependant nulle en l'absence de X et Y qui agissent comme catalyseurs. Les vitesses globales de formation des quatre corps X, Y, Z, V qui interviennent dans le cycle s'expriment immédiatement à partir des vitesses partielles dues à chacune des réactions :

$$\frac{dx}{dt} = k_0x^2y - k_2mx + k_1y$$

$$\frac{dy}{dt} = -k_0x^2y - k_1y + k_3zu$$

$$\frac{dz}{dt} = k_0x^2y + k_1y - k_3zu$$

$$\frac{du}{dt} = k_2mx - k_3zu$$

Ce système analytique complexe peut être simplifié par les considérations suivantes :

1) On voit que $\dfrac{dy}{dt} + \dfrac{du}{dt} = 0$, donc $y + u = C = C^{te}$, comme on peut le vérifier d'ailleurs sur les équations chimiques.

2) On voit également que :

$$\frac{dx}{dt} + \frac{dy}{dt} + \frac{dz}{dt} = 0 \text{ donc}$$

$$x + y + z = b = C^{te}$$

ce qui se vérifie également sur les équations chimiques. Ces relations permettent d'éliminer deux variables et de ramener le système au suivant :

(C)

$$(1) \quad \frac{dx}{dt} = k_0x^2y + k_1y - k_2mx$$

$$(2) \quad \frac{dy}{dt} = -k_0x^2y - k_1y + k_3(c - y)[b - (x + y)]$$

Ce système décrit complètement l'évolution due aux quatre réactions considérées dans le cas général. Mais son étude est assez complexe. Aussi, dans ce premier travail, on s'est borné à considérer le cas où :

$$c >> y$$

Autrement dit, où la concentration en Y reste toujours négligeable devant la concentration en V. Le système (B) se simplifie alors en :

(D)

$$(1) \quad \frac{dx}{dt} = k_0x^2y + k_1y - k_2mx$$

$$(2) \quad \frac{dy}{dt} = -k_0x^2y - k_1y + k_3C\,[b - (x + y)]$$

L'étude mathématique d'un tel système différentiel, non linéaire et du second ordre, est donnée dans l'annexe et l'on en rapporte les conclusions ci-après :

II. RÉSUMÉ DES PRINCIPAUX RÉSULTATS DE L'ÉTUDE MATHÉMATIQUE

Les propriétés du système considéré dépendent essentiellement des valeurs des paramètres k_0, k_1, k_2m, k_3c et b. En fait, au lieu de ces cinq paramètres, on peut en considérer seulement quatre.

D'une part, l'une des constantes de vitesse, k_1 par exemple, dont l'inverse, dans notre étude, peut être assimilé à une « unité de temps ». Des systèmes suivant des évolutions identiques, mais à des vitesses diverses, diffèrent seulement par la valeur de k_1.

D'autre part, les quatre autres paramètres n'interviennent que par l'intermédiaire des trois combinaisons :

$$\beta = b\sqrt{\frac{k_0}{k_1}}$$

$$m_1 = \frac{mk_2}{k_1}$$

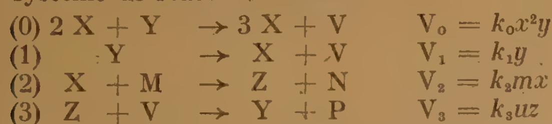
$$m_2 = \frac{c}{m}\,\frac{k_3}{k_2}$$

où les constantes de vitesse figurent seulement par leurs rapports.

Deux systèmes pour lesquels β, m_1 et m_2 sont identiques suivent, à la vitesse absolue près, la même évolution.

Le choix des valeurs attribuées à ces paramètres permet d'obtenir des conditions de fonctionnement très diverses, dont deux classes présentent un intérêt particulier.

Classe A : on range dans la classe A les systèmes présentant un seul état d'équilibre stable, où la valeur de y est élevée et celle de x faible. Une perturbation dépassant le seuil déclenche une suite de réactions au cours desquelles la valeur de x passe par un maximum et celle de y par un minimum, après quoi x et y reviennent progressivement à leurs valeurs initiales. Qualitativement, il est possible de comprendre les phénomènes en raisonnant sur le système de réactions admis :



(0)	$2X + Y \rightarrow 3X + V$	$V_0 = k_0x^2y$
(1)	$Y \rightarrow X + V$	$V_1 = k_1y$
(2)	$X + M \rightarrow Z + N$	$V_2 = k_2mx$
(3)	$Z + V \rightarrow Y + P$	$V_3 = k_3uz$

Le système étant au repos, les réactions s'équilibrent et les diverses concentrations ont des valeurs déterminées x_0, y_0, u_0, z_0.

Si l'on accroît alors la concentration de x de telle manière qu'elle devienne, par exemple, $3\ X_0$, la réaction (0), dont la vitesse est proportionnelle à x^2, devient neuf fois plus rapide, tandis que la réaction (2), dont la vitesse est proportionnelle à x, ne devient que trois fois plus rapide. Il y a donc accroissement de la concentration en X, donc accélération de la réaction (0), donc la concentration en X croît d'une façon quasi-exponentielle, y diminuant corrélativement. La réaction (0) continue très rapidement jusqu'au moment où, la concentration en Y devenant très faible, la vitesse diminue, tandis que la concentration en X étant devenue importante, la réaction (2) devient prépondérante. Cette réaction (2) se poursuit alors en faisant disparaître X et accroissant la concentration en Z. Il arrive un moment où, la concentration en X étant devenue très faible et la concentration en Z élevée, la vitesse de la réaction (2) devient négligeable et celle de la réaction (3) importante : celle-ci ramène donc enfin le système à son état initial. Une telle évolution est schématisée par la figure 3. La figure 4 précise la forme de la trajectoire pour les faibles valeurs de x. Sur la figure 5 on a porté la valeur de x en fonction du temps t. L'échelle des x a été multipliée par 1.000 pour la courbe en trait pointillé relative à la région III. On conçoit que la trajectoire du point xy peut varier

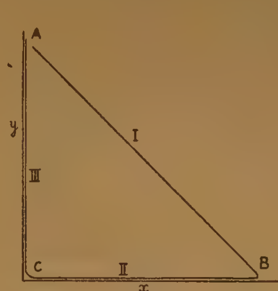


Fig. 3.

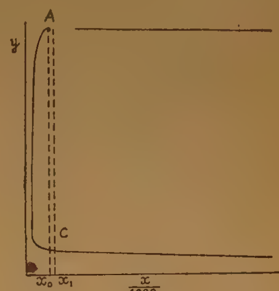


Fig. 4.

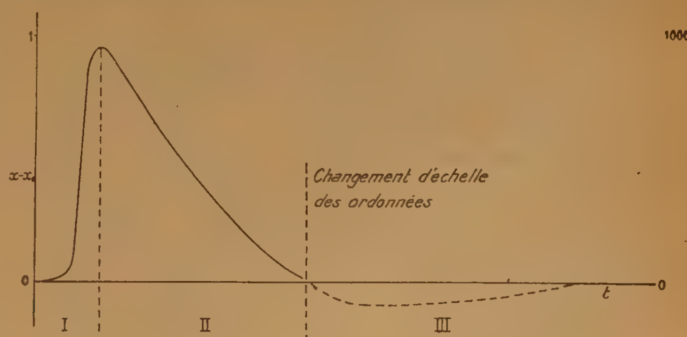


Fig. 5.

considérablement suivant les valeurs relatives des paramètres k_0, k_1, k_2m, k_3, b et c. Seule l'étude mathématique permet de préciser quantitativement l'influence de ces paramètres.

Classe B : Cette étude mathématique montre, en outre, que pour certaines valeurs des paramètres, il n'existe plus d'état d'équilibre, et que le système se trouve par suite en réaction continuelle, le point xy parcourant indéfiniment une trajectoire fermée et les diverses concentrations variant périodiquement (fig. 6). On se trouve alors en présence d'un « automatisme » et par suite, on peut ainsi ramener à un même mécanisme les phénomènes d'excitabilité et les phénomènes d'automatisme. On étudiera plus loin les modalités de la stimulation, car ces phénomènes ne peuvent être traités que moyennant certaines hypothèses permettant de relier l'action d'une polarisation électrique superficielle aux concentrations des substances chimiques considérées dans la théorie.

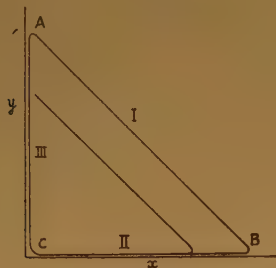


Fig. 6.

Quelques conséquences de la théorie.

Si l'on assimile la stimulation à un accroissement Δx de la concentration en X, on voit qu'une telle stimulation appliquée à un système en cours d'évolution, ne changera rien au cours ultérieur si elle tombe dans les régions I ou II (période réfractaire absolue). Dans la région III, elle pourra déclencher une nouvelle excitation, et cela d'autant plus facilement qu'elle sera appliquée à un moment où le système est dans un état plus voisin du point de repos A (période réfractaire relative).

Dans le cas des systèmes de la classe B, la période propre des oscillations est déterminée par les valeurs des divers paramètres qui définissent le système. Mais, si une stimulation périodique Δx est appliquée au système, avec une période plus courte que la période propre du système, mais plus grande que la phase réfractaire absolue, chaque stimulation fera passer le système de la région III de la courbe à la région I, donc synchronisera la période d'oscillation du système sur celle de la stimulation. La quantité maximum de X qui existe au moment où le système atteint le sommet B dépend de la quantité de Y qui existait au sommet A, et lui est approximativement proportionnelle. Il s'ensuit que, si une stimulation agit en un point A' tel que $y'_{A'} < y_{A'}$ le système atteindra seulement un point B' tel que $x_{B'} < x_B$. La valeur maximum de x atteinte dépend donc du moment du cycle où a été appliquée la stimulation, et elle est d'autant plus faible que la stimulation a été appliquée plus tôt au cours de la période réfractaire relative. Dans le cas de l'automatisme, l'amplitude de la réponse est donc d'autant plus faible que la période des stimulations synchronisantes est plus courte.

Dans cet exposé d'ordre général, on se limitera à ces quelques indications au sujet des conséquences de la théorie des phénomènes automatiques, qui seront développées ultérieurement d'une manière plus détaillée. Toutefois, on remarquera que l'appartenance d'un système à la classe A ou à la classe B est déterminée par la valeur des paramètres définissant le système. Ces paramètres sont fonction des constantes de vitesse des réactions (qui sont constantes par définition) et des concentrations des corps réagissant (qui peuvent varier d'un point à l'autre d'un organe déterminé). Suivant la valeur des concentrations des corps actifs, un même système peut donc présenter un point de stabilité ou être le siège d'un automatisme.

ANNEXE

Etude mathématique du système différentiel.

$$\frac{dx}{dt} = k_0x^2y - k_2mx + k_1y$$

$$\frac{dy}{dt} = -k_0x^2y - k_1y + k_3C\,[b - (x + y)]$$

On pose :

$$\frac{k_1}{k_0} = \alpha_1; \quad \frac{k_2}{k_0} = \alpha_2; \quad \frac{k_3}{k_0} = \alpha_3 \quad \theta = k_1t$$

D'où :

$$\frac{dx}{d\theta} = \frac{1}{\alpha_1}(x^2y - \alpha_2mx + \alpha_1y)$$

$$\frac{dy}{d\theta} = \frac{1}{\alpha_1}\left\{ -x^2y - \alpha_1y + \alpha_3C[b - (x + y)] \right\}$$

On peut encore simplifier en posant :

$$x = \xi \sqrt{\alpha_1} \qquad m = \mu \sqrt{\alpha_1} \qquad y = \eta\, \mu\, \alpha_2$$
$$C = \gamma\, \mu\, \alpha_2 \qquad b = \beta \sqrt{\alpha_1}$$

D'où :

$$\frac{d\xi}{d\theta} = \frac{\mu\alpha_2}{\sqrt{\alpha_1}} \left[\eta\,(1 + \xi^2) - \xi\right]$$

$$\frac{d\eta}{d\theta} = \frac{\alpha_3}{\sqrt{\alpha_1}}\, \gamma \left(\beta - \xi - \frac{\mu\alpha_2}{\sqrt{\alpha_1}}\, \eta\right) - \eta\,(1 + \xi^2)$$

On peut décomposer l'étude de ce système en deux parties :

1) étude de la trajectoire du point ;

2) étude de la vitesse du point sur la trajectoire.

Les trajectoires sont définies par l'équation :

$$\frac{d\eta}{d\xi} = \frac{\sqrt{\alpha_1}}{\mu\alpha_2} \; \frac{\frac{\alpha_3}{\sqrt{\alpha_1}}\left(\beta - \xi - \frac{\mu\alpha_2}{\sqrt{\alpha_1}}\,\eta\right) - \eta\,(1 + \xi^2)}{\eta\,(1 + \xi^2) - \xi}$$

Cette équation dépend des trois paramètres :

$$m_1 = \frac{\mu\alpha_2}{\sqrt{\alpha_1}} = m\,\frac{k_2}{k_1}$$

$$m_2 = \frac{\gamma\alpha_3}{\sqrt{\alpha_1}} = C\,\frac{k_3}{k_2}$$

$$\beta = \frac{b}{\sqrt{\alpha_1}} = b\sqrt{\frac{k_0}{k_1}}$$

Donc, pour des valeurs déterminées des constantes de vitesse, ces paramètres sont fonctions des concentrations des substances chimiques dans le système.

L'équation des trajectoires peut alors prendre la forme :

$$\text{(E)} \quad \frac{d\eta}{d\xi} = \frac{1}{m_1}\; \frac{m_2\,(\beta - \xi - m_1\,\eta) - \eta\,(1 + \xi^2)}{\eta\,(1 + \xi^2) - \xi}$$

Points singuliers.

1. — *Nombre.* — Cette équation peut admettre des points singuliers fixes qui sont les racines communes du numérateur et du dénominateur.

Ce sont donc les intersections de la cubique :

$$\eta\,(1 + \xi^2) - \xi = 0$$

et de la cubique :

$$m_2\,(\beta - \xi - m_1\,\eta) - \eta\,(1 + \xi^2) = 0$$

On voit immédiatement que ce sont aussi les intersections de la cubique :

$$\eta = \frac{\xi}{1 + \xi^2}$$

et de la droite :

$$\xi = m_2\,(\beta - \xi - m_1\,\eta)$$

ou :

$$\eta = \frac{\beta}{m_1} - \frac{1 + m_2}{m_1\,m_2}\,\xi$$

Les points singuliers sont donc au nombre maximum de 3. Leur nombre et leur position dépendent des deux paramètres :

$$q = \frac{\beta}{m_1} \qquad p = \frac{1 + m_2}{m_1\,m_2}$$

L'étude de l'équation du 3[e] degré montre qu'il ne peut exister trois racines positives que si :

$$p < \frac{1}{8}$$

Les racines doubles sont obtenues pour :

$$q^2 > 3\,p\,(p + 1)$$

$$q^2 = \frac{1 + 20\,p - 8\,p^2}{8}\left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{p\,(1 + p)^3}{\left(\frac{1 + 20\,p - 8\,p^2}{8}\right)^2}}\right)$$

les valeurs positives de p et q convenant seules au problème.

Pour q compris entre les solutions de l'équation, l'équation admet trois racines. Elle en admet une seule si q est extérieur à l'intervalle délimité par les solutions.

2. — *Nature.* — Si l'on transporte l'origine au point singulier en posant :

$$\xi = \xi_0 + x \qquad \eta = \eta_0 + y$$

l'équation s'écrit :

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{1}{m_1}\; \frac{(m_2 + 2\,\xi_0\,\eta_0)\,x + (m_1 m_2 + 1 + \xi_0^2)\,y - (\eta_0\,x^2 + 2\,\xi_0\,xy + x^2 y)}{(2\,\xi_0\,\eta_0 - 1)\,x + (1 + \xi_0^2)\,y + (\eta_0\,x^2 + 2\,\xi_0\,xy + x^2 y)}$$

Au voisinage immédiat du point singulier, cette équation se comporte comme l'équation du premier ordre que l'on en déduit en négligeant les termes d'ordre supérieur, donc comme :

$$\text{(F)} \quad \frac{dy}{dx} = -\frac{1}{m_1}\; \frac{(m_2 + 2\,\xi_0\,\eta_0)\,x + (m_1 m_2 + \xi_0^2 + 1)\,y}{(2\,\xi_0\,\eta_0 - 1)\,x + (\xi_0^2 + 1)\,y}$$

Mais on sait que la nature des solutions d'une équation homogène :

$$\frac{dy}{dx} = \frac{a_1 x + b_1 y}{a_2 x + b_2 y}$$

dépend des racines de l'équation :

$$\lambda^2 - (a_2 + b_1)\lambda + a_2 b_1 - a_1 b_2 = 0$$

La nature des racines de cette équation et leur signe dépendent des signes des trois quantités :

$$\Delta = (a_2 - b_1)^2 + a_1 b_2$$
$$\Sigma = a_2 + b_1$$
$$\pi = a_2 b_1 - a_1 b_2$$

et l'on peut établir le tableau de correspondance suivant :

Conditions	*Racines de l'équation en* λ	*Nature du point singulier*
A - $\Delta > 0$	2 racines réelles	
1. $\pi > 0$	*de même signe*	
($\Sigma > 0$	positives	nœud répulsif
($\Sigma < 0$	négatives	nœud attractif
2. $\pi < 0$	de signes contraires	col
B - $\Delta < 0$	2 racines imagin. conjug.	
1. $\Sigma > 0$	la partie réelle est positive	foyer répulsif
2. $\Sigma > 0$	la partie réelle est négative	foyer attractif

(On n'a pas fait figurer dans ce tableau les cas limites, physiquement instables.)

Application à l'équation E.

Pour cette équation, on trouve :

$$\Delta = (1 + \xi_0^2 + m_1)(2\xi_0\eta_0 + m_2 - 1)^2 - 4m_1(1 + \xi_0^2)(m_2 + 2\xi_0\eta_0)$$
$$\Sigma = 2m_1\xi_0\eta_0 - [m_1(1 + m_2) + \xi_0^2 + 1]$$
$$\pi = m_1(1 + 2\xi_0\eta_0)(m_1 m_2 + \xi_0^2 + 1) + m_1(m_2 + 2\xi_0\eta_0)(1 + \xi_0^2)$$

La forme de ces relations se simplifie si l'on pose :

$$m_1 = 8\rho^2 \qquad m_2 = \frac{\lambda - \rho}{\rho}$$
$$1 + \xi_0^2 = 4\rho X$$

A un facteur près, on peut alors écrire :

$$\Delta = \left(\frac{1}{X} - X - 2\lambda\right)^2 - 8(\lambda + \rho)X + 4$$
$$\Sigma = 2(2\rho - \lambda) - \left(\frac{1}{X} + X\right)$$
$$\pi = \frac{1}{X} + \frac{\lambda}{\lambda - \rho}X - 2\rho$$

Si l'on pose $Y = \frac{1}{X}$, les racines des expressions ci-dessus représentent les intersections de l'hyperbole $Y = \frac{1}{X}$ et des courbes :

$$(\Delta_0)\ (Y - X - 2\lambda)^2 - 8(\lambda + \rho)X + 4 = 0$$
$$(\Sigma_0)\ 2(2\rho - \lambda) - (Y + X) = 0$$
$$(\pi_0)\ Y + \frac{\lambda}{\lambda - \rho}X - 2\rho = 0$$

On vérifie que les intersections de l'hyperbole et de la conique représentée par Δ_0 sont aussi les intersections de l'hyperbole et du cercle :

$$(\Delta'_0)\ (Y - 2\lambda)^2 + [X - 2(\lambda + 2\rho)]^2 = 4(\lambda + 2\rho)^2 - 2$$

Finalement, les racines de Δ, Σ et π sont données par les intersections de l'hyperbole :

$$Y = \frac{1}{X}$$

et des courbes :

$$(\Delta'_0)\ (Y - 2\lambda)^2 + [X - 2(\lambda + 2\rho)]^2 = 4(\lambda + 2\rho)^2 - 2$$
$$(\Sigma'_0)\ Y = 2(2\rho - \lambda) - X$$
$$(\pi'_0)\ Y = 2\rho - \frac{\lambda}{\lambda - \rho}X$$

soit un cercle et deux droites.

Donc, si l'on fixe λ et ρ, on peut prévoir la nature du point singulier en fonction de X, donc de :

$$\xi_0 = \sqrt{4\rho X - 1}$$

Choix de la nature des points singuliers.

Cas d'un seul point singulier. Classe B.

Le cas physiquement important est celui où il s'agit d'un foyer répulsif. Le point représentatif se déplace alors sur une spirale qui tend asymptotiquement (sous l'influence des termes d'ordre supérieur) vers un cycle limité fermé. Le système est donc le siège d'oscillations de relaxation, dont les propriétés générales sont connues. Les conditions au point singulier sont donc :

$$\Delta < 0 \qquad \Sigma > 0$$

Cas de trois points singuliers. Classe A.

Soit ξ_1, ξ_2, ξ_3 les abscisses des points singuliers avec $0 < \xi_1$, $1' < \xi_2 < \xi_3$.

Le cas physiquement important est celui où ξ_1 est un point stable (nœud ou foyer attractif), ξ_2 un point instable (col, foyer répulsif ou nœud répulsif) et ξ_3 un foyer répulsif. Si les trois points singuliers étaient des foyers répulsifs, le système appartiendrait à la classe B. La théorie pourra rendre compte de l'existence des potentiels consécutifs si ξ_1 est un foyer attractif, car alors le système reviendra à son point d'équilibre après des oscillations d'amplitude décroissante.

La manière la plus simple de représenter les phénomènes consiste donc à choisir :

ξ_1 foyer attractif	$\Delta < 0$	$\Sigma < 0$	
ξ_2 foyer répulsif	$\Delta < 0$	$\Sigma > 0$	
ou nœud répulsif	$\Delta > 0$	$\Sigma > 0$	$\pi > 0$
ou col	$\Delta > 0$	$\pi < 0$	
ξ_3 foyer répulsif	$\Delta < 0$	$\Sigma > 0$	

Fixant λ et ρ, on fixe les racines de Δ, Σ et π. On peut ensuite déterminer β de telle manière que les points singuliers soient convenablement placés. Si la chose n'est pas possible, on changera λ et ρ. On obtiendra ensuite les trajectoires par intégration numérique.

RELATION ENTRE LES PARAMÈTRES λ ET ρ POUR LES SYSTÈMES DE LA CLASSE A

En classe A, il existe trois points singuliers, dont un foyer répulsif.

1. — S'il existe trois points singuliers :

$$p > 1/8$$

où :

$$p = \frac{\lambda}{8\,\rho^2\,(\lambda - \rho)}$$

On doit donc avoir :

$$\lambda/\rho > 1 + 1/(\rho^2 - 1) \qquad \text{(A)}$$

2. — S'il existe un foyer répulsif, il existe un domaine de valeurs de X pour lequel on a simultanément :

$$\Sigma > 0 \qquad\qquad \Delta < 0$$

Mais Σ est négatif pour $X = 0$ et $X = \infty$. Il n'existe donc un domaine de valeur de X lequel Σ est positif que si l'équation :

$$X^2 - 2\,(2\,\rho - \lambda) + 1 = 0$$

admet deux racines positives. Le produit des racines de cette équation est positif, donc les racines de même signe. L'équation admet donc deux racines positives si le discriminant est positif et la somme des racines positive :

$$(2\,\rho - \lambda)^2 > 1$$
$$2\,\rho - \lambda > 0$$

La première relation se décompose en :

$$2\,\rho - \lambda > 1$$
$$2\,\rho - \lambda < 1$$

Cette deuxième condition correspond à des racines négatives. Il n'y a donc lieu de considérer que :

$$2\,\rho - \lambda > 1$$

ou :

$$\lambda/\rho < 2 - 1/\rho \qquad \text{(B)}$$

Δ est positif pour $X = 0$ et $X = \infty$. Il n'existe donc un domaine où Δ est négatif que si l'équation $\Delta = 0$ admet au moins deux racines, donc si l'hyperbole :

$$Y = 1/X$$

coupe la circonférence :

$$(Y - 2\,\lambda)^2 + [X - 2\,(\lambda + 2\,\rho)]^2 = 4\,(\lambda + 2\,\rho)^2 - 2$$

Cette circonférence coupe l'axe des X si son rayon :

$$R = \sqrt{4\,(\lambda + 2\,\rho)^2 - 2}$$

est plus grand que l'ordonnée de son centre :

$$Y_c = 2\,\lambda$$

D'où : $4\,(\lambda + 2\,\rho)^2 - 2 > 4\,\lambda^2$

Soit :

$$\rho\,(\lambda + \rho) > 1/8 \qquad \text{(C)}$$

Si cette condition est satisfaite, la circonférence coupe l'axe des X en deux points, donc, *a fortiori*, l'hyperbole.

Mais, si la condition B est vérifiée :

$$\lambda < 2\,\rho - 1$$

et l'on a :

$$\rho\,(\lambda + \rho) > \rho\,(3\,\rho - 1)$$

La condition C est alors certainement vérifiée si :

$$\rho\,(3\,\rho - 1) > 1/8$$

Donc si ρ est plus grand que ρ_0 :

$$\rho_0 = \frac{1}{6}\,(1 + \sqrt{5/2})$$
$$= 0.43$$

Donc, pour $\rho > 0.43$, il existe un domaine de valeurs de X pour lesquelles $\Delta < 0$.

Le domaine des valeurs de X pour lesquelles $\Sigma > 0$ et le domaine pour lequel $\Delta < 0$ peuvent ne pas avoir de point commun. Les conditions B et C, nécessaires pour l'existence d'un foyer répulsif, ne sont donc pas suffisantes. Cependant, les conditions obtenues restreignent déjà beaucoup l'arbitraire dans le choix des paramètres λ et ρ. On peut les représenter en portant λ/ρ en ordonnées et ρ en abscisses. On trace les courbes (fig. 7) :

$$\lambda/\rho = 1 + 1/(\rho^2 - 1)$$
$$\lambda/\rho = 2 - 1/\rho$$

Sur le diagramme ainsi obtenu, les valeurs permises des paramètres λ et ρ sont celles dont le point représentatif tombe dans l'un des deux domaines bordés de hachures. On voit que la condition $\rho > 0.43$ est satisfaite lorsque les deux autres sont vérifiées.

En outre, la condition $\frac{\lambda}{\rho} - 1 = m_1 > 0$ exclut la région $\rho < 1$.

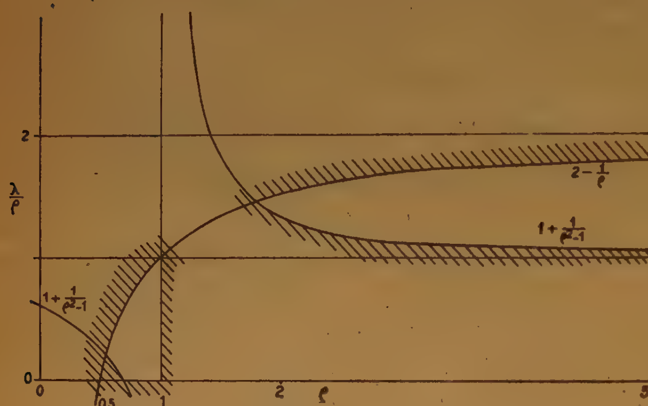


Fig. 7.

Exemple de choix de paramètres.

Si l'on choisit :

$\rho = 15 \qquad \lambda = 15.5$

On trouve :

Racines de Δ	0.897	1.05	18	103
Racines de Σ	1.037	41.7		
Racines de π	0.99	7.42		

On peut ainsi dresser le tableau suivant, où l'on a indiqué la nature des points singuliers de chaque région.

NA : nœud attractif — NR : nœud répulsif

FA : foyer attractif — FR : foyer répulsif

C : col

<table>
<tr><th>x</th><th>0</th><th>0.897</th><th>0.99</th><th>1.037</th><th>1.05</th><th>7.42</th><th>18</th><th>41.7</th><th>103</th></tr>
<tr><td>Δ</td><td>+</td><td>—</td><td>—</td><td colspan="2">— 0 +</td><td colspan="2">+ 0 —</td><td colspan="2">— 0 +</td></tr>
<tr><td>Σ</td><td>—</td><td>—</td><td colspan="2">— 0 +</td><td>+</td><td>+</td><td colspan="2">+ 0 —</td><td>—</td></tr>
<tr><td>π</td><td>+</td><td colspan="2">+ 0 —</td><td>—</td><td colspan="2">— 0 +</td><td>+</td><td>+</td><td>+</td></tr>
<tr><td></td><td>NA</td><td>FA</td><td>FR</td><td>C</td><td>NR</td><td>FR</td><td>FA</td><td>FR</td><td>NA</td></tr>
</table>

On obtient un système à point de repos (classe A) en choisissant $q = 0.515$, ce qui donne :

$$\xi_1 = 0.92 \text{ (FA)} \quad \xi_2 = 1.095 \text{ (C)}$$
$$\xi_3 = 29.8 \text{ (FR)}$$

On obtient un système sans point de repos (classe B) en choisissant $q = 0.61$. D'où une seule racine $\xi = 35$ (FR).

L'intégration graphique permet d'obtenir les trajectoires dont les figures 3, 4, 5 et 6 donnent l'allure qualitative. Ces trajectoires montrent que, par un choix convenable de paramètres, la théorie permet de rendre compte de l'évolution d'un système excitable (classe A) et de l'évolution d'un système à relaxation, c'est-à-dire d'un automatisme (classe B).

En outre, on voit qu'il est possible de passer de la classe A à la classe B par un simple accroissement du paramètre $\beta = b\,\frac{k_0}{k_1}$, donc, k_0 et k_1 étant constants pour un système chimique déterminé, par un accroissement de b, c'est-à-dire de la concentration totale $(x + y + z)$.

Faculté des Sciences de Nancy
Ecole Supérieure des Industries Chimiques

FORME ANALYTIQUE DE LA RELATION BARRIÈRE DE POTENTIEL, VALENCE - LIBRE

par Pierre YVAN

Institut de Mécanique Ondulatoire Appliquée à la Chimie et à la Radioactivité

Centre de Chimie Théorique de France
Laboratoires, 155, rue de Sèvres, Paris (XVe)
Secrétariat, 5, avenue de l'Observatoire, Paris (VIe)

Manuscrit reçu le 27-5-52

SOMMAIRE

On étudie analytiquement la relation qui existe entre la valence libre d'un atome d'une molécule organique conjuguée et la contribution de ses électrons π à la chaleur d'activation d'une réaction de substitution sur cet atome. Cette relation, signalée pour la première fois par O. Chalvet et R. Daudel (1949), avait été démontrée empiriquement dans le cas des hydrocarbures par R. Daudel, C. Sandorfy, C. Vroelant, P. Yvan et O. Chalvet (1950) en utilisant la méthode des états de spin et confirmée, également en suivant une voie empirique, par M. Roux (1950) d'une part et par H. Burkitt, C. A. Coulson et H. C. Longuet Higgins (1951) d'autre part, en utilisant la méthode des orbitales moléculaires.

---

1. Les notions de Valence Libre et de Barrière de Potentiel.

Dans l'étude de la réactivité chimique des molécules organiques conjuguées, deux notions sont concurremment utilisées : la Valence Libre, de nature purement statique, et la Barrière de Potentiel, qui tient compte, dans une certaine mesure, de l'aspect dynamique des réactions.

La Valence Libre F_r, relative au sommet r d'une molécule aromatique, se définit [1] comme la différence entre la somme N_r des indices de liaison π aboutissant à ce sommet (mobile bond number) et la valeur N_{max} que peut prendre cette somme :

(1) $$F_r = N_{max} - N_r$$

avec :

(2) $$N_r = \sum_s p_{rs}$$

en appelant p_{rs} l'indice de liaison π [2] entre les atomes r et s.

Or, un atome est d'autant plus apte à réagir qu'il est moins lié à ses voisins. Par conséquent, plus N_r sera petit et, par suite, plus F_r sera grand, plus l'atome r sera apte à réagir. Ainsi, les deux nombres N_r et F_r peuvent donner une indication sur la réactivité des divers sommets d'une molécule aromatique.

La barrière de potentiel U_r relative au sommet r se définit [3] comme la différence entre l'énergie π de la molécule initiale et celle du complexe intermédiaire obtenu en fixant au sommet r le réactif qui se combine à la molécule étudiée :

(3) $$U_r = E - E_r$$

en appelant E l'énergie π de la molécule initiale et E_r celle du complexe intermédiaire relatif au sommet r. Cette quantité est étroitement liée à l'énergie d'activation relative à la réaction considérée et sera, par suite, d'autant plus faible que la réaction sera plus aisée. On obtient donc, ici encore, une indication sur la réactivité des divers sommets d'une molécule.

2. Récapitulation des Résultats Empiriques.

Il apparaît alors normal de comparer les indications fournies par ces deux catégories de données et, en particulier, de chercher s'il existe une relation simple permettant de déduire l'une de l'autre. Toutes les études effectuées jusqu'alors en ce sens ont été menées de manière empirique, en comparant les valeurs des valences libres et des barrières de potentiel calculées pour un certain nombre de molécules.

Dès 1949, O. Chalvet et R. Daudel [4] ont signalé l'existence d'un parallélisme entre les chaleurs d'activation de diverses réactions et l'indice de valence libre de l'atome attaqué dans le cadre de la méthode des états de spin.

R. Daudel, C. Sandorfy, C. Vroelant, P. Yvan et O. Chalvet [5], en se plaçant dans le cadre de l'approximation des états de spin, ont tout d'abord montré que, dans le cas des hydrocarbures conjugués, la relation qui unit valences libres et barrières de

potentiel se décompose en trois courbes, suivant qu'on considère un atome de carbone directement lié à un, deux ou trois autres atomes de carbone. Ainsi, « lors de l'attaque d'une molécule purement conjuguée par un réactif, la quantité d'énergie introduite par les électrons de la molécule dans la chaleur d'activation de la réaction est d'autant plus faible que l'indice de valence libre du sommet attaqué est grand, les comparaisons n'étant possibles que pour des atomes de même type ». O. CHALVET (6) a montré que ces trois courbes peuvent être ramenées à une seule si on prend pour N_{max} non plus une, mais trois valeurs différentes, relatives à chacun des trois types d'atomes. M. ROUX (7) a obtenu de même trois courbes distinctes en se plaçant dans le cadre de l'approximation des orbitales moléculaires, courbes qui se ramènent, elles aussi, à une seule (8) par un choix judicieux de trois valeurs distinctes pour N_{max}.

C. SANDORFY, C. VROELANT, P. YVAN, O. CHALVET et R. DAUDEL (9) ont alors étudié le cas des molécules possédant des cycles impairs, des substituants, ou des hétéroatomes, dans le cadre de l'approximation des orbitales moléculaires. La relation est apparue ici comme étant beaucoup plus complexe, la barrière de potentiel semblant dépendre, en outre, de l'indice de charge (2) du sommet considéré.

H. BURKITT, C. A. COULSON et H. C. LONGUET-HIGGINS (10) ont repris cette question en partant du fait (11) que :

$$(4) \qquad p_{rs} = \frac{1}{2} \frac{\partial E}{\partial \beta_{rs}}$$

On a alors, pour la barrière de potentiel au sommet r :

$$(5) \qquad U_r = 2 \int_{\beta}^{0} (\sum_s p_{rs})\, d\beta$$

(en supposant tous les β_{rs} égaux à une même valeur β si les atomes r et s sont directement liés et nuls dans le cas contraire). Ces auteurs ont ainsi pu confirmer que s'il existe une corrélation étroite entre la valence libre et la barrière de potentiel dans le cas des hydrocarbures alternants, par contre, la relation devient nettement moins bonne pour les hydrocarbures non alternants.

3. Relation analytique entre la Valence Libre et la Barrière de Potentiel.

La justification analytique de ces résultats doit permettre, non seulement de fournir une démonstration rigoureuse de ces faits, mais aussi de lever les difficultés qui sont apparues lorsqu'on a tenté d'étendre aux molécules hétéroatomiques ou substituées les résultats obtenus pour les hydrocarbures. En reprenant les notations de C. A. COULSON (11) le déterminant séculaire $\Delta(\varepsilon)$ relatif à un système moléculaire conjugué comprenant n sommets s'écrit :

$$(6) \qquad \Delta(\varepsilon) = \begin{vmatrix} \alpha_1 - \varepsilon & \beta_{12} & \beta_{13} & \dots & \beta_{1n} \\ \beta_{21} & \alpha_2 - \varepsilon & \beta_{23} & \dots & \beta_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \beta_{n1} & \beta_{n2} & \beta_{n3} & \dots & \alpha_n - \varepsilon \end{vmatrix}$$

en appelant ε l'énergie d'une orbitale électronique π, α_r le terme coulombien relatif à l'atome r et β_{rs} l'intégrale d'échange relative aux atomes r et s.

L'énergie électronique π de la molécule s'écrit alors :

$$(7) \qquad E = \sum_i \eta_i \varepsilon_i$$

en appelant η_i le nombre d'électrons π appartenant à la i^{me} orbitale. Dans le cas où la molécule considérée est alternante (à nombre pair ou impair d'atomes), l'énergie de l'état fondamental peut se mettre sous la forme (10) :

$$(8) \qquad E = \frac{1}{\pi i} \oint \left[z \frac{\Delta'(z)}{\Delta(z)} - n \right] dz$$

si $\Delta(z)$ représente le déterminant séculaire (6) dans lequel ε a été remplacé par la variable complexe

$$z = x + iy$$

et $\Delta'(z)$ la dérivée de $\Delta(z)$ par rapport à z, l'intégrale étant étendue au contour γ formé par la portion d'axe imaginaire de $-ia$ à $+ia$ et du demi cercle de rayon a centré à l'origine et situé à gauche de l'axe imaginaire (*).

De même, l'indice de charge q_r relatif au sommet r s'écrit :

$$(9) \qquad q_r = 1 - \frac{1}{\pi i} \oint \frac{\Delta_{r,r}(z)}{\Delta(z)} dz$$

tandis que l'indice de liaison mobile p_{rs}, relatif à la liaison π entre les atomes r et s, prend la forme :

$$(10) \qquad p_{rs} = (-1)^{(r+s+1)} \frac{1}{\pi i} \oint \frac{\Delta_{r,s}(z)}{\Delta(z)} dz$$

et le mobile bond number N_r relatif au sommet r :

$$(11) \qquad N_r = \sum_s p_{rs} = -\frac{1}{\pi i} \oint \frac{\sum_s (-1)^{(r+s+1)} \Delta_{r,s}(z)}{\Delta(z)} dz$$

(*) C. A. COULSON a montré (11) qu'on peut toujours choisir la valeur zéro de l'énergie de telle manière que ε soit négatif pour toutes les orbitales occupées et positif pour toutes celles inoccupées.

ces intégrales, et toutes les suivantes, étant étendues au même contour γ que précédemment, et $\Delta_{r,s}(z)$ représentant le déterminant obtenu en supprimant dans $\Delta(z)$ la r^{me} ligne de la s^{me} colonne.

Si on appelle E_r l'énergie π du système conjugué formé par les $(n-1)$ électrons π du complexe intermédiaire le long du squelette obtenu en supprimant, dans la molécule, les liaisons π aboutissant au sommet r attaqué, on a :

$$(12)\quad E_r = \frac{1}{\pi i} \oint \left[z \frac{\Delta'_{r,r}(z)}{\Delta_{r,r}(z)} - (n-1) \right] dz$$

la barrière de potentiel relative au sommet r de la molécule considérée s'écrira alors, *pour une réaction radicalaire* :

$$U_r = E - E_r = \frac{1}{\pi i} \oint \left[z \frac{\Delta'(z)}{\Delta(z)} - z \frac{\Delta'_{r,r}(z)}{\Delta_{r,r}(z)} - 1 \right] dz$$

$$= \frac{1}{\pi i} \oint \left\{ \frac{z\,[\Delta'(z)\,\Delta_{r,r}(z) - \Delta(z)\,\Delta'_{r,r}(z)]}{\Delta(z)\;\Delta_{r,r}(z)} - 1 \right\} dz$$

qu'on écrira, pour alléger l'écriture :

$$(13)\quad U_r = \frac{1}{\pi i} \oint \left[\frac{z\,(\Delta'\Delta_{r,r} - \Delta\Delta'_{r,r})}{\Delta\Delta_{r,r}} - 1 \right] dz$$

étant entendu que Δ et $\Delta_{r,r}$ sont des fonctions de z (*).

Mais :

$$(14)\quad \Delta' = \frac{\partial \Delta}{\partial z} = -\sum_{t=1}^{t=n} \Delta_{t,t}$$

et :

$$(15)\quad \Delta'_{r,r} = \frac{\partial \Delta_{r,r}}{\partial z} = -\sum_{\substack{t=1 \\ t \neq r}}^{t=n} \Delta_{rt,rt} = \sum_{t=1}^{t=n}{}' \Delta_{rt,rt}$$

si $\Delta_{rt,rt}$ représente le déterminant obtenu en supprimant dans (6) les r^{me} et t^{me} lignes et colonnes.

Par suite, (13) peut s'écrire :

$$U_r = \frac{1}{\pi i} \oint \left[-z \frac{\sum_t \Delta_{t,t}}{\Delta} + z \frac{\sum_t' \Delta_{rt,rt}}{\Delta_{r,r}} - 1 \right] dz$$

c'est-à-dire :

$$(16)\quad U_r = \frac{-1}{\pi i} \oint \left[\frac{z\,\Delta_{r,r} + \Delta}{\Delta} \right] dz + \frac{1}{\pi i} \oint \frac{z \sum_t' (\Delta\Delta_{rt,rt} - \Delta_{r,r}\,\Delta_{t,t})}{\Delta\Delta_{r,r}} dz$$

Or, C. A. COULSON a montré [12] que si l'on admet que tous les β_{rs} sont égaux à une même valeur β quand les atomes r et s sont directement liés et qu'ils sont nuls dans l'autre cas, on obtient la relation :

$$(17)\quad N_r = \frac{\alpha_r}{\beta}(1 - q_r) - \frac{1}{\beta \pi i} \oint \frac{z\,\Delta_{r,r} + \Delta}{\Delta} dz$$

si nous adoptons cette approximation (tout à fait classique), on obtient, en remplaçant la première intégrale de (16) par son expression tirée de (17) :

$$U_r = \beta N_r + \alpha_r (q_r - 1) + \frac{1}{\pi i} \sum_t{}' \oint z \frac{\Delta\Delta_{rt,rt} - \Delta_{r,r}\,\Delta_{t,t}}{\Delta\Delta_{r,r}} dz$$

c'est-à-dire, d'après le théorème de JACOBI relatif à l'adjointe d'une matrice :

$$(18)\quad U_r = \beta N_r + \alpha_r (q_r - 1) + \frac{1}{\pi i} \sum_t{}' \oint z \frac{(\Delta_{r,t})^2}{\Delta\Delta_{r,r}} dz$$

Dans cette expression, la somme d'intégrales peut d'ailleurs se mettre sous une forme plus simple. En effet, l'égalité (13) peut s'écrire :

$$U_r = \frac{1}{\pi i} \oint \left[z \left(\frac{\Delta'}{\Delta} - \frac{\Delta'_{r,r}}{\Delta_{r,r}} \right) - 1 \right] dz$$

c'est-à-dire :

$$U_r = \frac{1}{\pi i} \oint \left[z \left(\frac{\Delta'}{\Delta} - \frac{\Delta'_{r,r}}{\Delta_{r,r}} \right) - \frac{\Delta}{\Delta} - \frac{z\,\Delta_{r,r}}{\Delta} + \frac{z\,\Delta_{r,r}}{\Delta} \right] dz$$

ou encore, en regroupant :

$$U_r = \frac{-1}{\pi i} \oint \frac{z\,\Delta_{r,r} + \Delta}{\Delta} dz + \frac{1}{\pi i} \oint z \left(\frac{\Delta'}{\Delta} - \frac{\Delta'_{r,r}}{\Delta_{r,r}} + \frac{\Delta_{r,r}}{\Delta} \right) dz$$

(*) Lorsque a tend vers l'infini, la portion d'intégrale (13), relative à l'intégration le long du demi-cercle, tend vers :

$$\sum_s \alpha_s - \sum_{s \neq r} \alpha_s = \alpha_r$$

Par suite :

$$U_r = \alpha_r + \frac{1}{\pi} \int_{-\infty i}^{+\infty i} \left\{ \frac{iy\,[\Delta'(iy)\,\Delta_{r,r}(iy) - \Delta(iy)\,\Delta'_{r,r}(iy)]}{\Delta(iy)\;\Delta_{r,r}(iy)} - 1 \right\} dy$$

On peut ainsi calculer directement U_r. Pour le benzène, par exemple :

$\alpha_r = 0$

$\Delta = (z^2 - \beta^2)^2\,(z^2 - 4\beta^2) \qquad \Delta' = 6z\,(z^2 - \beta^2)\,(z^2 - 2\beta^2)$

$\Delta_{r,r} = -z(z^2 - \beta^2)\,(z^2 - 3\beta^2) \qquad \Delta'_{r,r} = -5z^4 + 12\beta^2 z^2 - 3\beta^4$

En remplaçant z par iy et en simplifiant, on obtient :

$$U_r = \frac{4\beta^2}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{2}{y^2 + 4\beta^2} - \frac{3}{2(y^2 + 3\beta^2)} + \frac{1}{2(y^2 + \beta^2)} \right] dy$$

$$= 2\,(\sqrt{3} - 3)\,\beta$$

ce qui donne, en définitive (*), en tenant compte de (17) :

$$(19) \qquad U_r = \beta N_r + \alpha_r (q_r - 1) + \frac{1}{\pi i} \oint z \left(\frac{\Delta'}{\Delta} - \frac{\Delta'_{r,r}}{\Delta_{r,r}} + \frac{\Delta_{r,r}}{\Delta} \right) dz$$

Ainsi, la barrière de potentiel U_r relative au sommet r d'une molécule aromatique dépend, non seulement du mobile bond number N_r relatif à ce sommet (et, par suite, de la valence libre), mais aussi de sa charge électronique π. L'intégrale qui figure dans la relation (19) représente l'énergie correspondant au réarrangement électronique le long du squelette de la molécule.

Dans le cas des hydrocarbures alternants, tous les indices de charge q_r sont unitaires, et l'expression (19) se réduit à :

$$(20) \qquad U_r = \beta N_r + \frac{1}{\pi i} \oint z \left(\frac{\Delta'}{\Delta} - \frac{\Delta'_{r,r}}{\Delta_{r,r}} + \frac{\Delta_{r,r}}{\Delta} \right) dz$$

Ainsi se trouve expliquée la difficulté rencontrée par C. Sandorfy, C. Vroelant, P. Yvan, O. Chalvet et R. Daudel (9) lorsque ces auteurs ont essayé d'étendre aux molécules substituées ou hétéroatomiques (**) les résultats obtenus pour les hydrocarbures. Ici, la barrière de potentiel U_r est fonction de deux variables, on ne peut donc espérer obtenir une représentation linéaire plane de la relation considérée.

4. Application aux Chaînes Polyéniques Linéaires C_nH_{n+2}.

Dans le cas des chaînes polyéniques, le déterminant séculaire (6) peut se mettre sous forme trigonométrique (13). On pourra donc évaluer aisément, dans ce cas, l'intégrale :

$$(21) \qquad I_r = U_r - \beta N_r = \frac{1}{\pi i} \oint z \left(\frac{\Delta'}{\Delta} - \frac{\Delta'_{r,r}}{\Delta_{r,r}} + \frac{\Delta_{r,r}}{\Delta} \right) dz$$

et étudier l'évolution de l'importance du rôle qu'elle joue dans la relation (20) en fonction du sommet r étudié et du nombre n d'atomes de carbone de la molécule considérée.

Pour une chaîne polyénique à nombre n *pair* d'atomes de carbone, on a :

$$(22) \qquad U_r = 2 \left[1 + \operatorname{cosec} \frac{\pi}{2(n+1)} - \operatorname{cotg} \frac{\pi}{2r} - \operatorname{cosec} \frac{\pi}{2(n-r+1)} \right] \beta$$

si r est pair et :

$$(23) \qquad U_r = 2 \left[1 + \operatorname{cosec} \frac{\pi}{2(n+1)} - \operatorname{cosec} \frac{\pi}{2r} - \operatorname{cotg} \frac{\pi}{2(n-r+1)} \right] \beta$$

si r est impair, tandis que le mobile bond number est donné par :

$$(24) \qquad N_r = \frac{1}{n+1} \left[2 \operatorname{cosec} \frac{\pi}{2(n+1)} + (-1)^r \operatorname{cosec} \frac{(2r-1)\pi}{2(n+1)} + (-1)^{r-1} \operatorname{cosec} \frac{(2r+1)\pi}{2(n+1)} \right]$$

Lorsque le nombre n de carbones de la chaîne est impair (radicaux libres), ces formules deviennent :

$$(25) \qquad U_r = 2 \left[1 + \operatorname{cotg} \frac{\pi}{2(n+1)} - \operatorname{cotg} \frac{\pi}{2r} - \operatorname{cotg} \frac{\pi}{2(n-r+1)} \right] \beta$$

si r est pair et :

$$(26) \qquad U_r = 2 \left[1 + \operatorname{cotg} \frac{\pi}{2(n+1)} - \operatorname{cosec} \frac{\pi}{2r} - \operatorname{cosec} \frac{\pi}{2(n-r+1)} \right] \beta$$

si r est impair et, quelque soit r :

$$(27) \qquad N_r = \frac{1}{n+1} \left[2 \operatorname{cotg} \frac{\pi}{2(n+1)} + (-1)^r \operatorname{cotg} \frac{(2r-1)\pi}{2(n+1)} + (-1)^{r-1} \operatorname{cosec} \frac{(2r+1)\pi}{2(n+1)} \right]$$

(*) En remplaçant z par iy dans (19), comme nous l'avons fait pour (13), on peut calculer directement U_r lorsqu'on connaît N_r et q_r.

Signalons, en outre, ici que dans cette formule (19) l'intégrale contient encore une fois le bond number N_r relatif au sommet r. En effet, chaque indice de liaison p_{rs} apparaît *deux fois* dans l'expression de l'énergie : une fois dans le bond number N_r relatif au sommet r, et une fois dans le bond number N_s relatif au sommet s. Compte tenu de ce fait, on montre que U_r peut encore se mettre sous la forme :

$$U_r = 2\beta N_r + (q_r - 1)\alpha_r + \frac{1}{\pi i} \oint \left[z \left(\frac{\Delta'}{\Delta} - \frac{\Delta'_{r,r}}{\Delta_{r,r}} \right) + \frac{(2z - \alpha_r)\Delta_{r,r}}{\Delta} - 1 \right] dz$$

Mais les résultats qu'on peut obtenir grâce à cette formule [et qui, évidemment, correspondent exactement à ceux donnés par l'expression (19)], se présentent sous un aspect plus complexe. C'est pourquoi nous avons préféré la formulation utilisée dans le texte.

(**) Voir paragraphe 5.

On déduit immédiatement de ces formules les quatre expressions de :

$$I_r = U_r - \beta N_r$$

Si le nombre n d'atomes de carbone tend vers l'infini, U_r, N_r et I_r tendent tous trois vers des limites qui sont, pour r pair :

$$(28) \quad \lim_{n \to \infty} U_r = 2\left[\frac{2r}{\pi} + 1 - \operatorname{cotg}\frac{\pi}{2r}\right]\beta$$

$$(29) \quad \lim_{n \to \infty} N_r = \frac{4}{\pi} \times \frac{4r^2}{4r^2 - 1}$$

$$(30) \quad \lim_{n \to \infty} I_r = 2\left[\frac{2r}{\pi} \times \frac{4r^2 + 4r - 1}{4r^2 - 1} + 1 - \operatorname{cotg}\frac{\pi}{2r}\right]\beta$$

et pour r impair :

$$(31) \quad \lim_{n \to \infty} U_r = 2\left[\frac{2r}{\pi} + 1 - \operatorname{cosec}\frac{\pi}{2r}\right]\beta$$

$$(32) \quad \lim_{n \to \infty} N_r = \frac{4}{\pi} \times \frac{4r^2 - 2}{4r^2 - 1}$$

$$(33) \quad \lim_{n \to \infty} I_r = 2\left[\frac{2}{\pi}\,\frac{4r^3 - 4r^2 - r + 2}{4r^2 - 1} + 1 - \operatorname{cosec}\frac{\pi}{2r}\right]\beta$$

Toutes ces formules conduisent au tableau ci-dessous donnant les valeurs de U_r, N_r et I_r pour diverses valeurs de n et de r, c'est-à-dire pour les différents sommets des diverses chaînes polyéniques.

TABLEAU I

Valeurs de la Barrière de Potentiel, du Bond Number et du terme de réarrangement électronique pour les divers sommets des hydrocarbures conjugués linéaires

n	U_1	N_1	I_1	U_2	N_2	I_2	U_3	N_3	I_3	U_4	N_4	I_4
2	2	1	1									
4	1,644	0,894	0,749	2,472	1,342	1,130	2,472	1,342	1,130	1,644	0,894	0,749
6	1,524	0,871	0,653	2,516	1,355	1,161	2,159	1,268	0,891	2,159	1,268	0,891
8	1,462	0,862	0,600	2,529	1,357	1,172	2,053	1,253	0,800	2,217	1,287	0,930
10	1,426	0,858	0,568	2,536	1,358	1,179	1,999	1,247	0,752	2,237	1,291	0,946
∞	1,273	0,849	0,424	2,546	1,358	1,188	1,820	1,237	0,583	2,264	1,293	0,971
9	1,110	0,828	0,282	2,573	1,359	1,214	1,640	1,214	0,426	2,335	1,298	1,037
7	1,067	0,816	0,251	2,591	1,361	1,229	1,583	1,199	0,384	2,398	1,308	1,090
5	0,992	0,789	0,203	2,636	1,366	1,270	1,464	1,155	0,309	2,636	1,366	1,270
3	0,828	0,707	0,121	2,828	1,414	1,414	0,828	0,707	0,121			

n	U_5	N_5	I_5	U_6	N_6	I_6	U_7	N_7	I_7	U_8	N_8	I_8
6	2,516	1,355	1,161	1,524	0,871	0,653						
8	2,217	1,287	0,930	2,053	1,253	0,800	2,529	1,357	1,172	1,462	0,862	0,600
10	2,117	1,274	1,231	2,117	1,274	1,231	2,217	1,287	0,930	1,999	1,247	0,752
∞	1,894	1,260	0,634	2,175	1,282	0,893	1,925	1,266	0,659	2,131	1,278	0,853
9	1,683	1,231	0,452	2,335	1,298	1,037	1,640	1,214	0,426	2,573	1,359	1,214
7	1,583	1,199	0,384	2,546	1,358	1,188	1,067	0,816	0,251			
5	0,992	0,789	0,203									

La figure 1 représente les variations de I_1 en fonction du nombre n d'atomes de carbone de la chaîne considérée. Pour chaque sommet ($r = 1, 2, 3...$), on obtient des courbes analogues à celle-ci. Toutes tendent vers une asymptote, la courbe correspondant aux chaînes à nombre pair d'atomes de carbone se

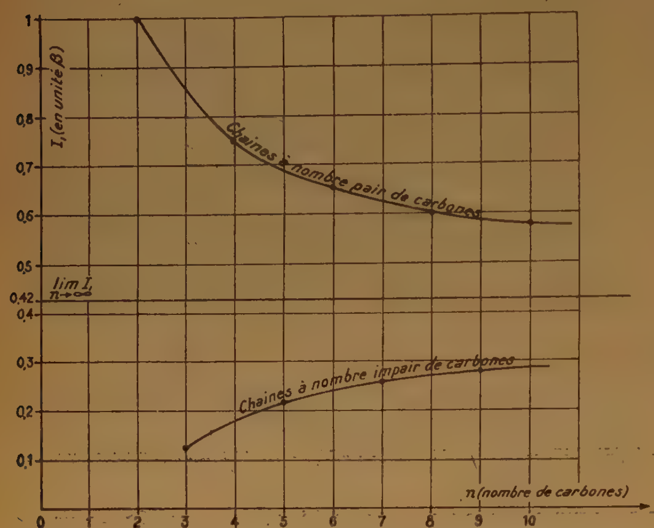


Fig. 1. — Variations du terme de réarrangement électronique du sommet 1 en fonction du nombre d'atomes de carbone pour les hydrocarbures conjugués linéaires.

trouvant au-dessus de l'asymptote pour les sommets d'ordre impair, et au-dessous pour les sommets d'ordre pair.

Pour les chaînes à nombre pair d'atomes de carbone, la valeur de l'intégrale I_r correspondant à l'énergie de réarrangement électronique est donc :

d'autant plus faible que la chaîne est plus longue pour les sommets d'ordre impair ;

d'autant plus forte que la chaîne est plus longue pour les sommets d'ordre pair.

Pour les chaînes à nombre impair d'atomes de carbone (radicaux libres), les résultats précédents sont inversés.

Les valeurs asymptotiques pour $r = 1, 2, 3,...$ (lorsque n tend vers l'infini) oscillent de part et d'autre, et s'en rapprochant chaque fois davantage, d'une valeur limite donnée par :

$$\lim_{n \to \infty} I_{\frac{n}{2}} = 2\left(1 - \frac{2}{\pi}\right)\beta = 0{,}7268\ \beta$$

Si on porte maintenant (fig. 2) sur un graphique d'axes U_r et βN_r les valeurs contenues dans le tableau ci-dessus et qu'on joigne par des courbes les points relatifs à un même sommet pour les diverses

Fig. 2. — Relation Barrière de potentiel, Valence libre pour les hydrocarbures conjugués linéaires.

chaînes, on obtient un diagramme qui reste compris entre les deux droites :

$$U_r = \beta N_r$$

et :

$$U_r = 2 \beta N_r$$

Le terme complémentaire I_r considéré jusqu'alors comme négligeable apparaît ici, au contraire, assez important, puisqu'il peut, dans certains cas (*), être égal au mobile bond number lui-même.

Cependant, les points obtenus se groupent autour de deux droites sensiblement parallèles (et non trois, puisqu'ici aucun atome n'est directement lié à trois autres atomes de carbone).

6. Conclusions

Les résultats obtenus ici ne sont valables que dans le cas des barrières de potentiel radicalaires relatives à des molécules alternantes. Cependant, ces résultats restent valables pour les barrières de potentiel ioniques relatives à des molécules alternantes à nombre *n pair* d'atomes de carbone, puisque, dans ce cas, les zéro, un ou deux derniers électrons π du complexe intermédiaire se situent sur un niveau d'énergie zéro.

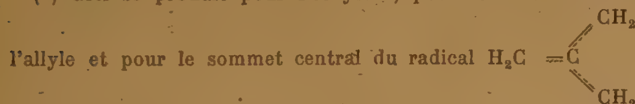
Par contre, cette extension n'est plus possible pour les molécules alternantes à nombre *n impair* d'atomes de carbone (radicaux libres) puisque, dans ce cas, ou bien le dernier niveau énergétique fondamental du complexe intermédiaire est incomplètement occupé, ou bien le premier niveau excité l'est partiellement, ce qui oblige à modifier le chemin d'intégration γ.

D'autre part, la généralisation de ces résultats aux molécules non alternantes (contenant des cycles impairs) semble très difficile. En effet, dans ce cas, le chemin d'intégration γ n'est plus valable, les niveaux énergétiques occupés étant décalés par rapport à l'origine.

Signalons, enfin, que la figure 2 obtenue pour les chaînes linéaires semble rester valable pour les hydrocarbures alternants en général. A titre d'exemple, nous avons fait figurer les points relatifs au benzène et au cyclobutadiène, mais la démonstration reste à faire.

Nous voudrions, pour terminer, remercier personnellement MM. R. Daudel, O. Chalvet et A. Laforgue pour les fructueuses discussions qu'ils ont bien voulu nous accorder.

(*) Ceci se produit pour l'éthylène, pour le sommet 2 de l'allyle et pour le sommet central du radical



c'est-à-dire pour les trois corps qui servent à déterminer les trois valeurs de N_{max} utilisées dans la formule (1).

RÉFÉRENCES

(1) C. A. Coulson. — *Farad. Soc. Discussion* (1947) **2**, p. 9.
(2) Voir C. A. Coulson et H. C. Longuet Higgins. — *Rev. Scient.*, (1947) **85**, p. 929.
(3) G. W. Wheland. — *J. Amer. Chem. Soc.*, (1942) **64**, p. 900.
(4) O. Chalvet et R. Daudel. — *C. R. Ac. Sc.*, (1949) **229**, p. 54.
(5) R. Daudel, C. Sandorfy, C. Vroelant, P. Yvan et O. Chalvet. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1950) **17**, p. 66.
(6) O. Chalvet. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1950) **17**, p. 862.
(7) M. Roux. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1950) **17**, p. 861.
(8) R. Daudel, O. Chalvet et M. Roux. — *C. R. Ac. Sc.*, (1951) **232**, p. 76.
(9) C. Sandorfy, C. Vroelant, P. Yvan, O. Chalvet et R. Daudel. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1950) **17**, p. 304.
(10) H. Burkitt, C. A. Coulson et H. C. Longuet Higgins. — *Trans. Farad. Soc.*, (1951) **47**, p. 553.
(11) C. A. Coulson. — *Proc. Roy. Soc.*, (1947) **A 191**, p. 39.
(12) C. A. Coulson. — *J. Chim. Phys.*, (1948) **45**, p. 243. (Les notations que nous utilisons ici ne sont pas celles qui sont employées par l'auteur dans cet article, mais dans [11]).
(13) C. A. Coulson. — *Proc. Roy. Soc.*, (1938) A. **164**, p. 393 et R. Gouarne. — *C. R. Ac. Sc.*, (1950) **230**, p. 844.

MÉTHODE DE CALCUL DE LA PERTURBATION DU FOND SPECTRAL DANS DES CAS COMPLEXES

Cas des acides gras polyéniques

par PIERRE MAY

Service de Physiologie et Biochimie cellulaires de l'Institut de Recherches sur le Cancer

Manuscrit reçu le 27-5-52

SOMMAIRE

Nous établissons une méthode de calcul qui permet d'éliminer la perturbation due au fond spectral dans l'étude des différentes bandes d'absorption u.v., même très voisines, d'un mélange. Nous l'appliquons aux dosages des acides gras indispensables et des acides éléostéariques.

Dans de nombreux dosages spectrophotométriques, utilisés par la biologie, il est indispensable de tenir compte du fond spectral produit par les multiples impuretés présentes dans la substance étudiée.

Dans le cas d'une bande bien définie, perturbée par un fond spectral linéaire dans la largeur de cette bande, le calcul de cette perturbation a été donné par VACHER et LORTIE [1], MORTON et STUBBS [2].

Un problème plus général se pose lorsqu'on aborde l'étude des acides gras polyéniques (acides α et β éléostéariques, acides linoléique, linolénique, arachidonique) : c'est celui de la correction du fond spectral dans le cas de plusieurs bandes superposées, dont certaines sont très voisines. Des auteurs [3, 4, 5, 6] ont généralisé à ce cas les formules de MORTON et STUBBS [2]. Faute d'être entrés dans les détails du calcul, ils ont introduit certaines erreurs et ont ainsi abouti à des formules qui donnent parfois des valeurs négatives pour les concentrations en acide linolénique.

Nous avons résolu le problème dans toute sa généralité, en développant les calculs avec rigueur.

A. MÉTHODE GÉNÉRALE

Soit à doser une solution de n substances 1, 2... n qui suivent la loi de BEER. Nous appellerons :

$C_1, C_2 \ldots C_n$ leurs concentrations respectives en gr. pour 100 cm³ ;

$E_1(\lambda), E_2(\lambda) \ldots E_n(\lambda)$ leurs constantes d'extinction spécifique en fonction de la longueur d'onde λ, exprimées pour une concentration de 1 gr. pour 100 cm³, sous une épaisseur de 1 cm. ;

$F(\lambda)$ la densité optique du fond spectral de la solution sous 1 cm. d'épaisseur en fonction de la longueur d'onde λ ;

$d(\lambda)$ la densité optique de la solution sous 1 cm. d'épaisseur en fonction de la longueur d'onde.

Ces grandeurs sont liées par la relation :

$$(1) \qquad d(\lambda) = \sum_{i=1}^{i=n} C_i\, E_i(\lambda) + F(\lambda)$$

Considérons une zone d'absorption (nous réserverons l'expression bandes d'absorption pour les courbes spécifiques). Nous supposerons cette zone suffisamment étroite pour que nous puissions y considérer le fond spectral comme linéaire. Alors $F(\lambda) = a\lambda + b$, a et b étant deux quantités inconnues. Choisissons dans cette zone trois longueurs d'onde $\lambda, \lambda', \lambda''$ ($\lambda' < \lambda < \lambda''$) et formons la quantité $A d(\lambda) + A' d(\lambda') + A'' d(\lambda'')$ ceci afin d'éliminer les inconnues a et b.

$$(2) \quad A d(\lambda) + A' d(\lambda') + A'' d(\lambda'') = \sum_{i=1}^{i=n} C_i\,[A E_i(\lambda) + A' E_i(\lambda') + A'' E_i(\lambda'')] + a(A\lambda + A'\lambda' + A''\lambda'') + b(A + A' + A'')$$

a et b disparaissent de cette relation si $A\lambda + A'\lambda' + A''\lambda'' = 0$ et $A + A' + A'' = 0$; c'est-à-dire, en prenant pour fixer les idées $A = 1$:

$$(3) \quad \begin{cases} A = 1 \\ A' = -\dfrac{\lambda'' - \lambda}{\lambda'' - \lambda'} \\ A'' = -\dfrac{\lambda - \lambda'}{\lambda'' - \lambda'} \end{cases}$$

Cela nous amène à considérer des expressions de la forme :

$$\varphi_i(\lambda, \lambda', \lambda'') = AE_i(\lambda) + A'E_i(\lambda') + A''E_i(\lambda'')$$
$$\psi(\lambda, \lambda', \lambda'') = Ad(\lambda) + A'd(\lambda') + A''d(\lambda'')$$

A, A′, A″ étant définis par les relations (3). Nous noterons plus simplement $\varphi_i(\lambda)$ et $\psi(\lambda)$ lorsqu'il n'y aura pas de confusion possible. Avec cette notation, la relation (2) s'écrit, compte tenu de (3) :

(4) $$\psi(\lambda) = \sum_{i=1}^{i=n} C_i \varphi_i(\lambda)$$

Remarque.

On voit aisément la signification géométrique de ψ et φ_i. Ainsi, sur la courbe $E_i(\lambda)$ (voir fig. 1), φ_i n'est autre que la mesure arithmétique de la flèche

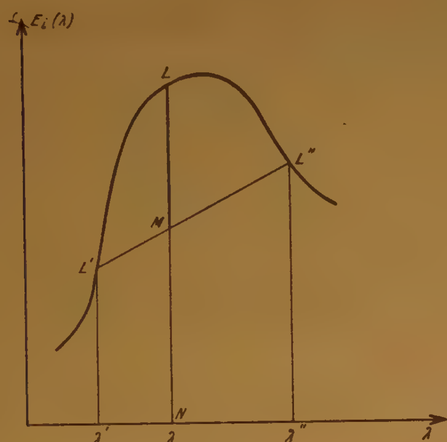


Fig. 1.

verticale L M limitée par le point L d'abscisse λ et la corde L′ L″ joignant les points L′ et L″ d'abscisses λ' et λ''. La quantité ψ est la flèche analogue sur la courbe $d(\lambda)$.

Considérons le rapport

$$h_i(\lambda) = \frac{E_i(\lambda)}{\varphi_i(\lambda)} = \frac{NL}{ML}$$

Ce rapport toujours supérieur à 1 est d'autant plus petit, toutes choses égales par ailleurs, que la courbe est plus pointue. Nous l'appellerons coefficient de flèche et nous aurons à l'utiliser par la suite.

Interprétons l'équation (4) : ψ est une grandeur mesurable sur la courbe spectrale, les φ_i sont des grandeurs spécifiques déterminées sur les courbes spectrales spécifiques. (4) est ainsi une équation linéaire en $C_1, C_2 \ldots C_n$.

On pourra écrire n équations telles que (4) en choisissant convenablement n groupes de valeurs $(\lambda, \lambda', \lambda'')$ soient $(\lambda_1, \lambda'_1, \lambda''_1)$, $(\lambda_2, \lambda'_2, \lambda''_2) \ldots (\lambda_n, \lambda'_n, \lambda''_n)$. On pourra les choisir successivement dans les différentes zones, puis s'il y a moins de n zones, on pourra choisir plusieurs groupes dans une même zone. L'ensemble des équations (4) fournira le système :

(5) $$\psi(\lambda) = \sum_{i=1}^{i=n} C_i \varphi_i(\lambda)$$

(Désormais, lorsque nous écrirons une relation ou figurera λ, cette relation en représentera n obtenues en donnant à λ successivement les valeurs $\lambda_1, \lambda_2 \ldots \lambda_n$)

Du système (5), on tirera la valeur des inconnues $C_1, C_2 \ldots C_n$:

(6) $$C_i = \sum_{j=1}^{j=n} \alpha_{ij} \psi(\lambda_j)$$

Il est très important de comparer (6) aux expressions (6′) :

(6′) $$C_i = \sum_{j=1}^{j=n} \beta_{ij} d(\lambda_j)$$

obtenues par le calcul négligeant le fond spectral, c'est-à-dire en résolvant le système (5′) $d(\lambda) = \sum_{i=1}^{i=n} C_i E_i(\lambda)$. Pour cela, utilisons les coefficients de flèche $h_i(\lambda) = \dfrac{E_i(\lambda)}{\varphi_i(\lambda)}$ dans le système (5) qui s'écrit alors :

(7) $$\psi(\lambda) = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{C_i}{h_i(\lambda)} E_i(\lambda)$$

supposons qu'à chaque longueur d'onde $\lambda_1, \lambda_2 \ldots \lambda_n$ le coefficient de flèche soit le même pour toutes les substances 1, 2, ... n :

(8) $$h_1(\lambda) = h_2(\lambda) = \ldots h_n(\lambda)$$

Nous noterons $h(\lambda)$ pour la valeur commune. Le système (7) se simplifie et devient :

(9) $$\psi(\lambda)\, h(\lambda) = \sum_{i=1}^{i=n} C_i E_i(\lambda)$$

On voit que l'on passe de (5′) à (9) par substitution de $\psi(\lambda) h(\lambda)$ à $d(\lambda)$. L'on passe de même de (6′) à (6) :

$$\sum_{j=1}^{j=n} \beta_{ij}\, h(\lambda_j)\, \psi(\lambda_j) = \sum_{j=1}^{j=n} \alpha_{ij}\, \psi(\lambda_j)$$

d'où $\alpha_{ij} = \beta_{ij}\, h(\lambda_j)$. On peut énoncer :

Ayant calculé les n concentrations partielles d'une solution à partir des densités optiques $d(\lambda)$ de n longueurs d'onde, on aura les valeurs corrigées de ces concentrations en remplaçant dans ce calcul les $d(\lambda)$ par les produits correspondants $\psi(\lambda)\, h(\lambda)$ des flèches par les coefficients de flèche pourvu qu'à chaque longueur d'onde les coefficients de flèche $h_i(\lambda)$ des n substances soient tous égaux entre eux :

(8) $$h_1(\lambda) = h_2(\lambda) = \ldots h_n(\lambda) = h(\lambda)$$

Si cette condition (8) n'est pas réalisée, il n'y a pas d'autre méthode que de poser et de résoudre le système (5).

Remarque.

Parfois, on pourra être amené à ne tenir compte du fond spectral que dans certaines zones du spectre, en le négligeant dans les autres zones. On écrira ainsi n équations, dont p auront la forme $\psi(\lambda) = \sum_{i=1}^{i=n} C_i\, \varphi_i(\lambda)$ et dont les n-p autres auront la forme $d(\lambda) = \sum_{i=1}^{i=n} C_i\, E_i(\lambda)$ (ces n-p équations correspondant aux n-p longueurs d'onde pour lesquelles on renonce à tenir compte du fond spectral). L'énoncé précédent s'étend aisément à ce cas.

Nous avons dégagé la condition (8) permettant la substitution de $\psi(\lambda)\, h(\lambda)$ à $d(\lambda)$ parce que des auteurs ([3], [4], [5], [6]) ont utilisé cette substitution dans le cas de mélanges d'acides gras polyéniques isomérisés où cela n'est pas valable. C'est ainsi qu'ils ont abouti à des formules inexactes : appliquées à une solution d'acide arachidonique pur isomérisé, ces formules indiquent une concentration négative en acide linolénique.

Nous établirons ici, grâce à notre méthode de calcul, le dosage des acides α et β éléostéariques qui présentent un intérêt pour des recherches biologiques, comme nous l'exposerons plus loin. Nous donnerons ensuite l'application de notre méthode au cas de mélanges d'acides linoléique, linolénique et arachidonique.

B. DOSAGE DES ACIDES ÉLÉOSTÉARIQUES

Les acides α et β éléostéariques sont les deux formes isomères géométriques connues de l'acide $\Delta_{9,11,13}$ octadécatriénoïque.

Après avoir préparé chacun de ces acides, nous en avons aussitôt tracé le spectre dans le cyclohexane.

Préparation de l'acide α éléostéarique.

Nous sommes partis des acides gras bruts extraits de l'huile de bois de Chine. Nous avons fait une première cristallisation dans l'éther de pétrole. Nous avons rejeté les premiers cristaux obtenus (qui contiennent une importante proportion de l'isomère β). Les derniers cristaux obtenus ont été recristallisés dans l'éther de pétrole, puis dans l'éther sulfurique. Nous avons obtenu des cristaux fondant à 47°-48° (voir bibliographie : 9, 10).

Préparation de l'acide β éléostéarique.

Nous avons isomérisé l'acide α éléostéarique brut contenu dans les acides gras libres de l'huile de bois de Chine en chauffant ceux-ci pendant 3 heures à 70° environ, en présence de traces de sulfure de potassium. Nous avons fait ensuite deux cristallisations dans l'éther de pétrole, puis une dans l'éther sulfurique. Nous avons obtenu des cristaux fondant à 70°-71° (voir bibliographie : 9, 10).

Purification du cyclohexane.

Nous sommes partis de cyclohexane technique. Nous l'avons distillé, puis agité pendant une journée avec du gel de silice actigel.

Spectre des acides α et β éléostéariques dans le cyclohexane.

Nous avons tracé les spectres avec un spectrophotomètre BECKMAN, modèle D.U., sous une épaisseur de 1 cm. en choisissant une fente de 0,7 mm. Nous avons fait des mesures de 0,5 mμ en 0,5 mμ de 255 mμ à 285 mμ à une précision de 0,4 %. Les courbes obtenues sont reproduites sur la figure 2.

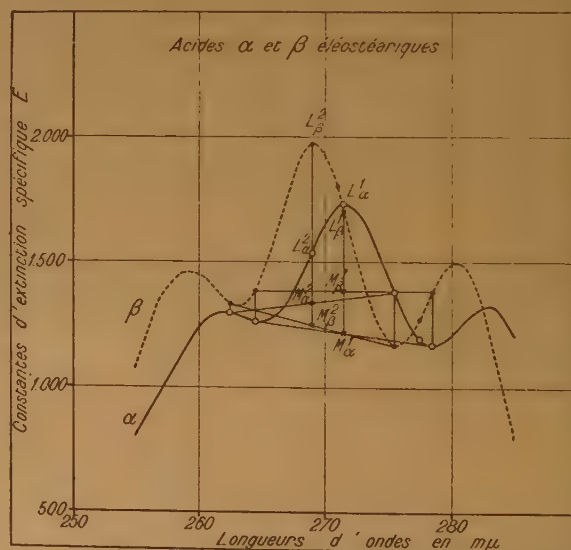


Fig. 2. — On a tracé sur le graphique les flèches utilisées par le calcul.

De cet ensemble de mesures, nous extrayons le tableau suivant :

$E_\alpha(262,5)$	= 1300	$E_\beta(262,5)$	= 1333
$E_\alpha(264,5)$	= 1265	$E_\beta(264,5)$	= 1386
$E_\alpha(269)$	= 1535	$E_\beta(269)$	= 1975
$E_\alpha(271)$	= 1720	$E_\beta(271)$	= 1800
$E_\alpha(271,5)$	= 1730	$E_\beta(271,5)$	= 1710
$E_\alpha(274)$	= 1560	$E_\beta(274)$	= 1277
$E_\alpha(275,5)$	= 1380	$E_\beta(275,5)$	= 1170
$E_\alpha(277,5)$	= 1195	$E_\beta(277,5)$	= 1275
$E_\alpha(278,5)$	= 1170	$E_\beta(278,5)$	= 1385

$E_\alpha(\lambda)$ représentant l'extinction spécifique de l'acide α éléostéarique sous 1 cm. d'épaisseur à la concentration de 1 gr. pour 100 cm³, $E_\beta(\lambda)$ représentant la même grandeur pour l'acide β éléostéarique.

Calcul des concentrations C_α et C_β en acides α et β éléostéariques d'une solution dans le cyclohexane.

C_α et C_β seront exprimés en gr. pour 100 cm³

1) Calcul négligeant le fond spectral.

On mesurera $d(269)$ et $d(274)$, densités optiques de la solution sous 1 cm. d'épaisseur à 269 mμ et 274 mμ respectivement. Le calcul donne aisément les solutions cherchées :

$$\begin{cases} C_\alpha = 0{,}001762\, d(274) - 0{,}001139\, d(269) \\ C_\beta = 0{,}001392\, d(269) - 0{,}001369\, d(274) \end{cases}$$

2) Calcul éliminant la perturbation du fond spectral.

On mesurera $d(262,5)$, $d(264,5)$, $d(269)$, $d(271,5)$, $d(275,5)$, $d(278,5)$ densités optiques de la solution sous 1 cm. d'épaisseur à 262,5, 264,5, 269, 271,5, 275,5, 278,5 mμ respectivement et l'on formera :

$$\psi = d(271{,}5) - \frac{d(264{,}5) + d(278{,}5)}{2}$$

$$\psi' = d(269) - \frac{d(262{,}5) + d(275{,}5)}{2}$$

on a alors : $\begin{cases} \psi = C_\alpha \varphi_\alpha + C_\beta \varphi_\beta \\ \psi' = C_\alpha \varphi'_\alpha + C_\beta \varphi'_\beta \end{cases}$

avec :

$$\begin{cases} \varphi_\alpha = E_\alpha(271{,}5) - \dfrac{E_\alpha(264{,}5) + E_\alpha(278{,}5)}{2} = 512{,}5 \\ \varphi'_\alpha = E_\alpha(269) - \dfrac{E_\alpha(262{,}5) + E_\alpha(275{,}5)}{2} = 195 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \varphi_\beta = E_\beta(271{,}5) - \dfrac{E_\beta(264{,}5) + E_\beta(278{,}5)}{2} = 324{,}5 \\ \varphi'_\beta = E_\beta(269) - \dfrac{E_\beta(262{,}5) + E_\beta(275{,}5)}{2} = 723{,}5 \end{cases}$$

On a ainsi le système :

$$\begin{cases} \psi = 512{,}5\, C_\alpha + 324{,}5\, C_\beta \\ \psi' = 195\, C_\alpha + 723{,}5\, C_\beta \end{cases}$$

d'où l'on tire :

$$\begin{cases} C_\alpha = 0{,}002350\, \psi - 0{,}001055\, \psi' \\ C_\beta = 0{,}001668\, \psi' - 0{,}000634\, \psi \end{cases}$$

Remarque.

Soit $d(264,5)$, $d(271)$, $d(277,5)$ les densités optiques de la solution sous 1 cm. d'épaisseur à 264,5, 271 et 277,5 mμ respectivement.

Formons $\psi'' = d(271) - \dfrac{d(264{,}5) + d(277{,}5)}{2}$

Nous avons la relation : $\psi'' = C_\alpha \varphi''_\alpha + C_\beta \varphi''_\beta$ où

$$\begin{cases} \varphi''_\alpha = E_\alpha(271) - \dfrac{E_\alpha(264{,}5) + E_\alpha(277{,}5)}{2} = 490 \\ \varphi''_\beta = E_\beta(271) - \dfrac{E_\beta(264{,}5) + E_\beta(277{,}5)}{2} = 469{,}5 \end{cases}$$

et en prenant avec approximation $\varphi''_\alpha = \varphi''_\beta = 480$, il vient :

$$\psi'' = 480\,(C_\alpha + C_\beta)$$

d'où : $C_\alpha + C_\beta = 0{,}00208\, \psi''$.

Cette formule est commode lorsqu'on recherche la concentration totale en acides éléostéariques.

Dosage des acides α et β éléostéariques dans les milieux biologiques. Son intérêt.

Il est admis que le spectre d'absorption entre 225 mμ et 400 mμ dans le cyclohexane de l'extrait lipidique d'un tissu ou d'un sérum se présente, avant toute saponification, comme une courbe privée de maximum. Si donc on administre les acides α et β éléostéariques à un animal, on peut doser par notre méthode ceux qui apparaissent dans les divers lipides. Il suffit de dissoudre ceux-ci, non saponifiés dans du cyclohexane. Cette méthode est actuellement appliquée par G. Clément et nous-même à l'étude du métabolisme des lipides tissulaires et des graisses de réserve. Notre but est de déterminer la vitesse de renouvellement des différents constituants lipidiques et notamment des phosphatides et de préciser la signification fonctionnelle des lipides libres ou liés à chaque type de structure cellulaire (noyaux, mitochondries, etc...).

C. DOSAGE DES ACIDES LINOLÉIQUE, LINOLÉNIQUE ET ARACHIDONIQUE

Les acides linoléique, linolénique et arachidonique (*) ne présentent pas de bandes d'absorption dans la région 220 mμ-400 mμ. Pour les doser, on les isomérise en amenant leurs doubles liaisons en positions conjuguées. Les diènes, triènes et tétraènes conjugués ainsi obtenus présentent des bandes d'absorption respectivement vers 234 mμ, 268 mμ et 316 mμ (voir la bibliographie : 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9).

La réaction d'isomérisation se fait en chauffant la substance à étudier pendant 25 minutes à 180°, dans de la potasse 1,3 N en solution dans du glycol. Après quoi, l'on dilue convenablement cette solution dans de l'alcool absolu et on en trace le spectre en prenant comme témoin une solution de potasse dans du glycol et de l'alcool préparée d'une manière rigoureusement parallèle.

Nous donnons les spectres des acides linoléique, linolénique et arachidonique purs (fig. 3, 4). Nous avons nous-mêmes tracé les deux premiers, trouvant des résultats voisins de ceux de BEADLE ([7]) et nous reproduisons la courbe de l'acide arachidonique donnée par cet auteur.

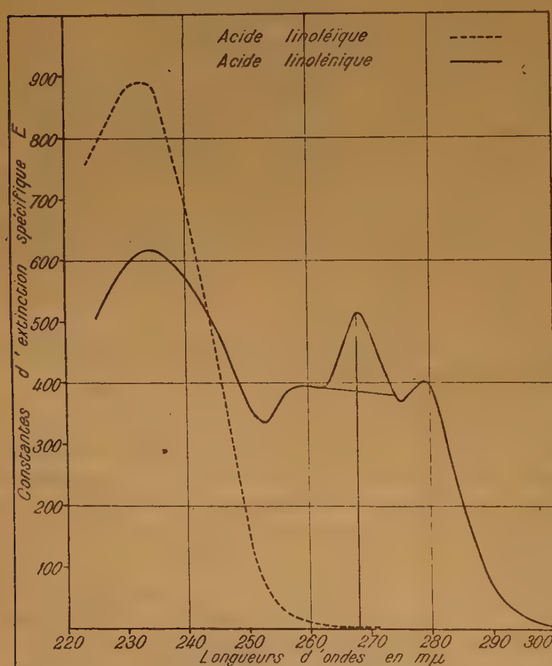


Fig. 3. — On a indiqué sur le graphique le tracé de la flèche utilisée par le calcul.

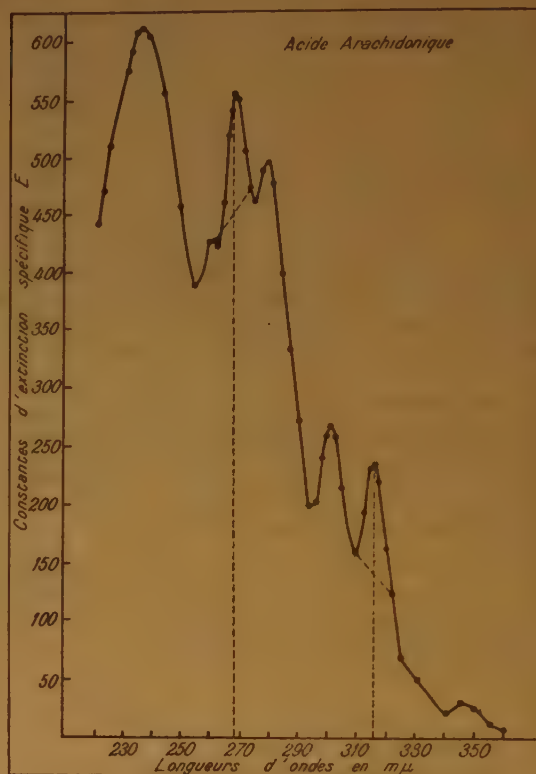


Fig. 4. — On a indiqué sur le graphique le tracé des flèches utilisées par le calcul.

Remarque.

La réaction d'isomérisation est en réalité complexe. C'est ainsi qu'à partir de l'acide arachidonique par exemple, il se forme non seulement des tétraènes conjugués, mais aussi des triènes et des diènes conjugués. C'est pourquoi on observe sur son spectre des bandes d'absorption correspondant aux tétraènes, aux triènes et aux diènes.

De ces courbes, nous tirons le tableau suivant des valeurs :

$E_2 (234) = 890$	$E_3 (234) = 615$	$E_4 (234) = 593$
$E_2 (268) = 0$	$E_3 (268) = 515$	$E_4 (268) = 534$
$E_2 (316) = 0$	$E_3 (316) = 0$	$E_4 (316) = 226$
$\varphi_2 (268) = 0$	$\varphi_3 (268) = 130 = \frac{E_3 (268)}{3,95}$	$\varphi_4 (268) = 86 = \frac{E_4 (268)}{6,2}$
$\varphi_2 (316) = 0$	$\varphi_3 (316) = 0$	$\varphi_4 (316) = 90,3 = \frac{E_4 (316)}{2,5}$

(*) Les acides linoléique, linolénique et arachidonique sont respectivement des acides $\Delta^{9,12}$ octadécadiénique, $\Delta^{9,12,15}$ octadécatriénique et $\Delta^{5,8,11,14}$ éicosatétraénique.

E (λ) représentant la densité optique sous 1 cm. d'épaisseur à la concentration de 1 gr. pour 100 cm³ à la longueur d'onde λ. Les flèches φ étant définies par les relations :

$$\varphi\,(268) = E\,(268) - \frac{E\,(262) + E\,(274)}{2}$$

$$\varphi\,(316) = E(316) - \frac{E\,(310) + E\,(322)}{2}$$

Les indices 2, 3, 4 se rapportant respectivement à l'acide linoléique, l'acide linolénique et l'acide arachidonique.

1) Dosage des acides linoléique, linolénique et arachidonique, en négligeant le fond spectral.

On trace le spectre de la solution diluée d'alcool (après isomérisation) et l'on note les valeurs $d(234)$, $d(268)$, $d(316)$ des densités optiques de la solution sous 1 cm. d'épaisseur à 234, 268 et 316 mμ. Le calcul donne aisément les concentrations de la solution C_2, C_3, C_4 (en gr. pour 100 cm³) respectivement en acides linoléique, linolénique et arachidonique :

$$\begin{cases} C_2 = 0{,}001124\ d\,(234) - 0{,}001342\ d\,(268) \\ \quad + 0{,}000217\ d\,(316) \\ C_3 = 0{,}001940\ d\,(268) - 0{,}00457\ d\,(316) \\ C_4 = 0{,}00442\ d\,(316) \end{cases}$$

2) Cas ou l'on tient compte du fond spectral dans les zones des triènes et des tètraènes.

On trace le spectre de la solution, on note les valeurs $d\,(234)$, $d\,(262)$, $d\,(268)$, $d\,(274)$, $d\,(310)$, $d\,(316)$, $d\,(322)$ des densités optiques de la solution sous 1 cm. d'épaisseur à 234, 262, 268, 274, 310, 316, 322 mμ et l'on forme :

$$\psi\,(268) = d\,(268) - \frac{d\,(262) + d\,(274)}{2}$$

$$\psi\,(316) = d\,(316) - \frac{d\,(310) + d\,(322)}{2}$$

Les coefficients de flèche à 268 mμ n'étant pas égaux pour les acides linolénique et arachidonique, il faut effectuer le calcul complet comme nous l'indiquons dans la partie théorique.

On trouve aisément :

$$\begin{cases} C_2 = 0{,}001124\ d\,(234) - 0{,}00531\ \psi\,(268) \\ \quad - 0{,}00231\ \psi\,(316) \\ C_3 = 0{,}00770\ \psi\,(268) - 0{,}00732\ \psi\,(316) \\ C_4 = 0{,}01105\ \psi\,(316) \end{cases}$$

Remarques.

I. — Lorsque le mélange contient des acides pentaéniques ou hexaéniques, le calcul précédent cesse d'être valable. Dans ce cas, en effet, l'acide pentaénique isomérisé détermine des bandes d'absorption dans les zones des diènes, triènes, tétraènes et pentaènes conjugués. De même, l'acide hexaénique isomérisé détermine des bandes dans les zones des diènes, triènes, tétraènes, pentaènes et hexaènes conjugués. Les zones des pentaènes et des hexaènes conjugués se situent vers 348 mμ et 376 mμ respectivement.

Dans tous les cas, il sera utile de former les quantités :

$$\psi\,(348) = d\,(348) - \frac{d\,(343) + d\,(353)}{2}$$

$$\psi\,(376) = d\,(376) - \frac{d\,(370) + d\,(382)}{2}$$

et l'on a les trois cas possibles suivants :

$\psi\,(376) \neq 0$, le mélange contient des acides hexaéniques ;

$\psi\,(376) = 0$ et $\psi\,(348) \neq 0$, le mélange contient des acides pentaéniques ;

$\psi\,(348) = \psi\,(376) = 0$, le mélange ne contient pas d'acides hexaéniques ou pentaéniques et le calcul développé plus haut est valable.

II. — Si on applique les formules données par Brice et Swain (3) au spectre de l'acide arachidonique pur isomérisé, on trouve pour celui-ci la composition suivante : acide arachidonique 100 %, acide linolénique : — 34 %, acide linoléique : 22,7 %, alors qu'il faudrait trouver naturellement : acide arachidonique : 100 %, acide linolénique : 0 %, acide linoléique : 0 %.

Nous avons expliqué plus haut par quelle erreur ces auteurs aboutissent à ce singulier résultat.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Vacher M. et Lortie Y. — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, (1943), **216** p. 780.
(2) Morton R. A. et Stubbs A. L. — *Analyst.*, (1946), **71** p. 348.
(3) Brice B. A. et Swain M. L. — *J. Optical. Soc. Am.* ,(1945), **35** p. 532.
(4) A.O.C.S. Report of the Spectroscopy Committee, 1948, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, (1949), **26** p. 399.
(5) Potter G. et Kummerow F. A. — *Ibidem*, (1950), **27** p. 190.
(6) A.O.C.S. Report of the Spectroscopy Committee, 1951, *Ibidem*, (1951), **28** p. 331.
(7) Beadle B. W. — *Oil and Soap*, (1946), **23** p. 140.
(8) Mitchell J. H. Jr., Kraybill H. R. et Zscheile F. P. — *Ing. Eng. Anal. Ed.*, (1943), **15** p. 1.
(9) Hilditch T. P., Morton R. A. et Riley J. P. — *Analyst*, (1945), **70** p. 67.
(10) O'Connor R. T., Heinzelman D. C., Mc Kinney et Pack F. C. — *J. Am. Oil Chem. Soc.*, (1947), **24** p. 212.

APPAREIL POUR LA MESURE DES SUSCEPTIBILITÉS MAGNÉTIQUES

Pendule de translation du type WEISS - FOEX - FORRER

par A. PACAULT, A. VANKERCKHOVEN, J. HOARAU et J. JOUSSOT-DUBIEN

Manuscrit reçu le 28-5-52

Introduction.

Afin d'étudier la variation de la susceptibilité magnétique de certains corps diamagnétiques et paramagnétiques (étude des catalyseurs (1) en fonction de la température, nous avons construit au laboratoire un appareil de WEISS, FOEX, FORRER. En cours de montage et d'expérimentation, nous l'avons modifié pour qu'il nous rende les services que nous exigions de lui : la mesure de la susceptibilité magnétique de corps faiblement diamagnétiques ($\chi = -0{,}5.10^{-6}$) avec une bonne précision (supérieure à 1/100 avec moins de 1 dg. de substance, de l'ordre du 1/1.000e avec quelques dg.).

La description de l'appareil ainsi modifié (*) fait l'objet du présent mémoire dont la lecture implique la connaissance des mémoires de WEISS, FOEX et FORRER (2).

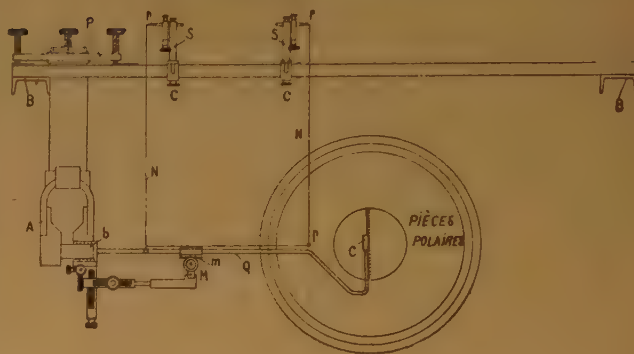


Fig. 1.

Description.

A) *Pendule de translation.*

Un bâti métallique B scellé sur un bloc de béton supporte deux rails parallèles R en laiton carré sur lesquels peuvent glisser deux chariots C et une plateforme P (fig. 1 et 2).

Chaque chariot porte deux pointes p réglables dans les trois directions de l'espace grâce à un système S.

A ces quatre pointes sont soudés les quatre fils d'argent N auxquels est suspendu l'équipage mobile E.

De la plateforme P dont l'horizontalité est obtenue par trois vis millimétriques reposant sur les rails par l'intermédiaire d'un système classique plan - trait - point, est solidaire un aimant permanent en fer à cheval A dont la rotation est réglable par

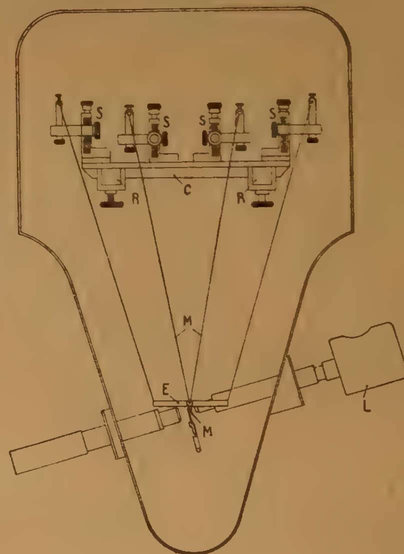


Fig. 2.

(*) D'autres modifications ont été apportées par G. MAYR (4) et par MUND et M. VAN MEERSSCHE (5).

rapport à l'axe de la plateforme. Celle-ci peut se déplacer sur les rails à l'aide d'une vis dont la commande est extérieure à la cage de protection.

L'équipage mobile E constitué par la tige de quartz Q porte à une extrémité une petite bobine *b*, et à l'autre un manchon de plexiglass sur lequel est ajusté exactement la coupelle *c* (également en plexiglass) portant la substance.

A des températures supérieures à la température ordinaire, des coupelles de quartz s'ajustant exactement sur la tige de quartz remplacent celles en plexiglass.

La précision du centrage est alors moins bonne, mais dans ce dernier cas elle importe peu, car les mesures sont faites par comparaison avec la susceptibilité connue du composé à température ordinaire, la coupelle de quartz restant dans la même position durant toute la durée des mesures.

Sur la tige est collé un micromètre *m* à traits clairs sur fond noir.

La bobine *b* est en plexiglass. Elle a été tournée de manière à être la plus légère possible. Un fil de cuivre isolé à la soie blanche de 2/10e mm. l'entoure d'une couche de 45 spires et chaque extrémité du conducteur passant à l'intérieur du tube de quartz Q est soudé à l'étain aux deux fils d'argent du chariot I. Un fil d'argent issu des deux pointes du chariot 2 passe sur le crochet *r* à la hauteur duquel un point de soudure l'empêche de glisser supprimant ainsi les translations.

La bobine pénètre dans un entrefer solidaire de l'aimant permanent et identique à celui décrit par Foex et Forrer.

L'ensemble de l'appareil est protégé par une cage en plexiglass moulé épousant les formes de l'appareil et se rétrécissant pour faciliter l'approche de l'électro-aimant. Une lampe L et un système optique (grandissement 20) solidaires de la cage projettent l'image du micromètre *m* sur un verre dépoli portant un trait noir de la largeur de l'image d'un trait de micromètre et placé sur le tableau de commande. On observe la coïncidence de l'image et du trait à l'aide d'une loupe (grandissement 3). Le repérage par micromètre projeté de la position du fléau remplace le mécanisme ingénieux, mais un peu lourd, de l'appareil précédent et permet ainsi d'augmenter la sensibilité en supprimant d'inévitables frottements.

Une croix M solidaire de l'aimant permanent, projetée en même temps que le micromètre permet le repérage de l'équipage mobile par rapport à la partie fixe, c'est-à-dire finalement le repérage de l'enfoncement de la bobine dans l'aimant permanent.

B) *Tableau de commande* (fig. 3).

Ses supports sont scellés directement dans le béton et sont indépendants du bâti B afin que les manipulations n'impriment pas de vibrations au pendule. Le support du galvanoscope au contraire est solidaire du bâti B.

Le tableau de commande comprend principalement un potentiomètre et une série de boîtes de résistance permettant de faire passer dans la bobine un courant compensateur (environ 4 mA dans le cas des diamagnétiques par fraction de 0,0001 mA) et un inverseur de courant.



Fig. 3.

Une série d'appareils de mesure permet le repérage approximatif de l'intensité du courant passant dans la bobine et dans le four ainsi que de la température du four.

Le courant compensateur est mesuré avec précision à l'aide d'un potentiomètre A.O.I.P.

C) *Electro-aimant.*

Il a été construit par la maison Baudouin. Quatre bobines refroidies sont placées sur une culasse qui peut tourner autour d'un axe vertical et se déplacer sur trois rails parallèlement à l'axe de l'appareil.

Une pièce spéciale permet de le déplacer facilement de 1/100 mm.

Il a une puissance de 3,5 kW.

L'intensité utilisée pour les mesures est de 30 amp. (Elle correspond à un champ magnétisant de 20.000 gauss pour un entrefer de 7,5 mm. et 13.000 g. pour un entrefer de 20 mm.) La saturation n'est pas complètement atteinte et il est nécessaire de déterminer l'intensité à mieux de 0,05 ampères près pour atteindre la précision de 1/1.000.

La forme des pièces polaires a fait l'objet d'une étude spéciale.

D) *Pièces polaires.*

On sait, en effet, que la mesure d'une susceptibilité magnétique se ramène le plus généralement à celle d'une force $F(x) = \frac{1}{2} \chi m (\partial H^2/\partial x)$ (χ et m, susceptibilité et masse de la substance ; $\partial H^2/\partial x$, gradient du carré du champ dans la direction x de déplacement de la force).

Pour une substance donnée, χ et m étant fixées, la grandeur de la force qui doit être maximum pour augmenter la précision, ne dépend que de la distribution du champ. Dans la méthode de Gouy, importent seules ses valeurs aux extrémités de la substance contenue dans un cylindre allongé ; dans la méthode de Faraday, c'est l'expression $\partial H^2/\partial x$ au point x où est localisée la substance qui fixe la valeur de la force qui agit sur elle.

Or, la masse de substance nécessaire à l'obtention d'une force, suffisante pour être mesurée avec une bonne précision, occupe un certain volume autour du point x et il est souhaitable que les caractéristiques du champ y soient constantes.

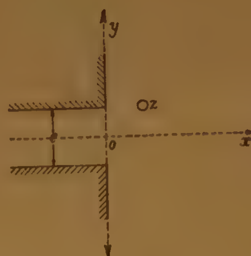


Fig. 5.

Les pièces polaires finalement adoptées sont représentées sur la figure 4. La coupe par un plan xOy passant par l'axe de leur cylindre générateur et perpendiculaire à l'arête AA' est donnée sur la figure 5. Elles résultent de la modification progressive de pièces polaires semblables à celles de la figure 4,

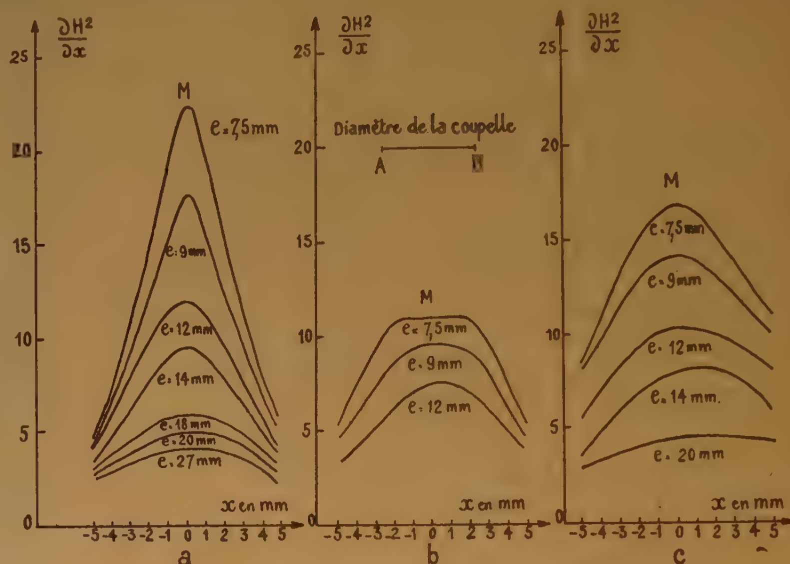


Fig. 6.

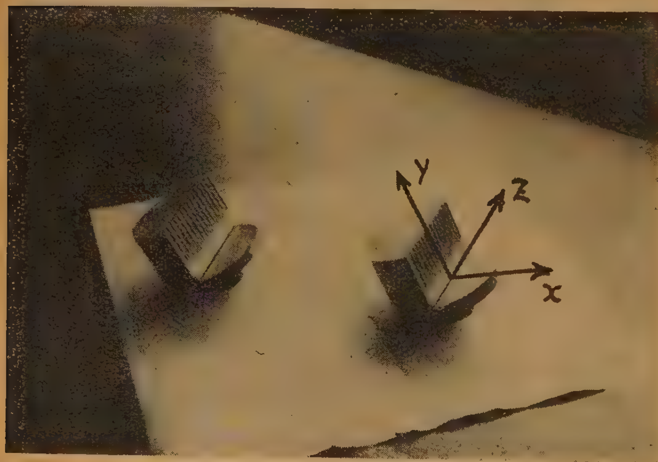


Fig. 4.

mais n'ayant qu'une arête rectiligne. Dans ce cas, les courbes $\partial H^2/\partial x = f(x)$ sont données sur la figure 6 *a*. Leur maximum M est d'autant plus grand que l'entrefer *e* est plus petit, mais sa valeur n'est constante que sur quelques dixièmes de millimètres. L'aplatissement du maximum constaté pour les grands entrefers correspond à des forces trop faibles. Pour conserver à ce maximum une valeur élevée, mais constante sur une longueur AB (diamètre de la coupelle contenant la substance) et, après avoir remarqué qu'il est situé au voisinage de l'arête O, nous avons crénelé la face yOz de manière à faire apparaître plusieurs arêtes discontinues. Dans ces conditions, les courbes $\partial H^2/\partial x = f(x)$, ont pour des valeurs égales de $\dfrac{\partial(H^2)}{\partial x}$

maximum, un maximum plus étendu AB (fig. 6 *b*). Celui-ci est lié au nombre et aux dimensions des créneaux et leur répartition doit être étudiée pour chaque entrefer. On constate (fig. 6 *b*) que les pièces polaires décrites (fig. 4) (quatre arêtes) sont convenables pour un entrefer de 7,5 mm.

La forme des pièces polaires assure, par ailleurs, la constance de $\partial H^2/\partial x$ suivant Oz, comme le prouve l'expérience, ce qui permet de donner à la coupelle une hauteur de quelques centimètres.

La figure 6 *c* reproduit la série des courbes obtenues avec des pièces polaires dont le profil avait été donné par Weiss ([2]). On constate que pour obtenir une constance de $\frac{\partial H^2}{\partial x}$ équivalente, il faut travailler avec des forces environ trois fois plus faibles (e = 20 mm.).

Les pièces polaires ainsi conçues permettent donc de faire des mesures sur de plus petites quantités de substance, même répartie de façon non homogène.

E) *Four* (fig. 7).

Il se compose d'une enveloppe en laiton F refroidie par une circulation d'eau, d'un tube de silice H possédant une rainure hélicoïdale d'un pas de 2 mm. autour duquel s'enroule le fil résistant (de fines feuilles de mica assurent l'isolement), des bagues de platine J résistant à haute température et fixant solidement les deux extrémités du fil en dehors de la région du champ intense, d'une cloche de platine K permettant d'obtenir une région de température uniforme.

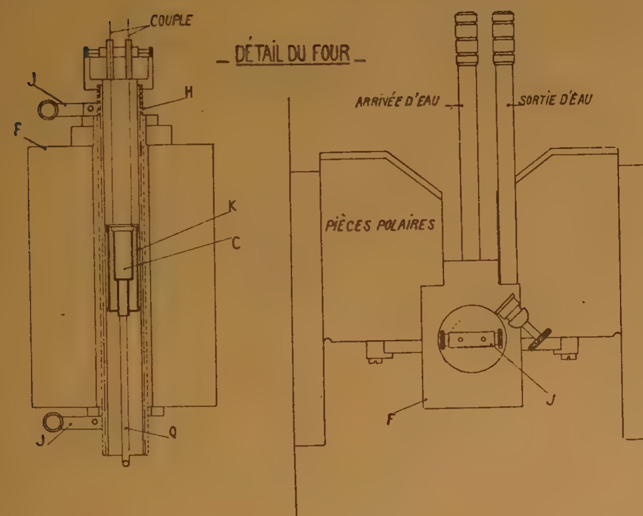


Fig. 7.

Un couple platine-platine rhodié soudé à cette cloche est branché aux bornes du potentiomètre pour la mesure précise des températures.

Le four ainsi réalisé a une puissance de 1,3 kW et permet de dépasser 1.000°, température à laquelle les mesures se font d'une manière aussi précise qu'à la température ordinaire.

Pour les études à hautes températures, on utilise des pièces polaires sans créneaux, car la présence du four nécessite un entrefer de 21 mm. (fig. 6 *a*). L'enveloppe de laiton s'adapte parfaitement sur ces pièces polaires.

F) *Caractéristiques de l'appareil.*

Les forces mesurées avec cet appareil sont de l'ordre de 10 à 25 dynes (correspondant à un courant compensateur dans la bobine de 0,7 à 1,7 mA).

Sensibilité.

On apprécie un déplacement de 10^{-3} mm. correspondant à une force de 0,02 dynes. La balance est parfaitement fidèle. Il est d'ailleurs recommandé de l'utiliser à charge constante.

L'appareil ainsi décrit permet la mesure commode et rapide des susceptibilités diamagnétiques sur de petites quantités de substances (environ 1 dg.) avec une très bonne précision. Il a récemment été utilisé avec succès pour l'étude d'une quarantaine de corps organiques rares ([3]).

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. Pacault. — *Research*, 1951, **4**, 548.
(2) Weiss. — *J. de Phys. et Le Radium*, 1911, **5**, p. 1275, 744, 895.
Foex. — *Ann. de Phys.* (9), 1921, **16**, 174.
Foex et Forrer. — *J. de Phys. et Le Radium*, 1926, **7**, 180.
(3) Bergmann, Hoarau, Pacault, Mme A. Pullman et B. Pullman. — *J. Chim. Phys.* (sous presse).
(4) Giovanna Mayr. — *Rendic. Ist. Lomb. Sci. Lett.*, 1945, **78**, 459.
(5) Mund et Van Meerssche. — *Bull. de la classe des Sci.*, Académie royale de Belgique, 1951, **37**, 549.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES ET THÉORIQUES SUR L'ANISOTROPIE DIAMAGNÉTIQUE DES COMPOSÉS AROMATIQUES NON-BENZÉNOIDES ET DES SYSTÈMES QUINONIQUES

par E. D. BERGMANN*, J. HOARAU**, A. PACAULT***, Mme A. PULLMAN**** et B. PULLMAN****

Manuscrit reçu le 28-5-52

SOMMAIRE

Après avoir analysé les différentes définitions de l'anisotropie diamagnétique, les auteurs comparent les anisotropies théoriques et expérimentales d'une quarantaine de composés aromatiques non benzénoïdes et quinoniques.

En excellent accord avec les prévisions théoriques, les rapports d'anisotropie des noyaux fulvénique et quinodiméthanique sont de 1/4 environ. L'anisotropie expérimentale des dérivés heptafulvéniques ou heptafulvaléniques, sensiblement différente de l'anisotropie prévue théoriquement, confirme une déduction antérieure, tirée de l'étude des spectres d'absorption, selon laquelle le noyau conjugué heptagonal de ces composés n'est pas plan. De même, l'écart entre la valeur théorique et la valeur expérimentale de l'anisotropie de l'acénaphtylène, confirme un résultat antérieur, selon lequel la conjugaison entre la liaison éthylénique et le noyau naphtalénique y est partiellement rompue. En revanche, la non-planéité partielle du dibiphényléneéthylène n'a pas d'influence appréciable sur la valeur de son anisotropie. Bien que l'anisotropie des cycles aromatiques non benzénoïdes soit en général inférieure à l'anisotropie des cycles isomères benzénoïdes, la règle n'est pas générale : ainsi l'anisotropie, théorique et expérimentale, de l'azulène est supérieure à celle du naphtalène. Il n'existe donc pas de relation simple entre l'anisotropie diamagnétique et l'énergie de résonance des molécules conjuguées. Dans certains cas très particuliers, tel celui de la parabenzoquinone, la théorie et l'expérience s'accordent, pour indiquer que la délocalisation des électrons mobiles y produit une dépréciation du diamagnétisme, à la place de l'exaltation habituelle. L'expérience confirme également le caractère spécifique du noyau pentalénique.

Berthier, Mayot et Pullman ([1], [2], [3], [4]) ont évalué récemment, par la méthode des orbitales moléculaires, les valeurs théoriques de l'anisotropie diamagnétique des principaux représentants des divers groupes de molécules organiques conjuguées. Ces valeurs théoriques furent comparées aux données expérimentales connues, mais peu nombreuses, et généralement relatives aux composés aromatiques benzénoïdes.

Nous procédons ici à une vérification plus complète des prédictions théoriques par des recherches expérimentales nouvelles, effectuées sur une quarantaine de composés appartenant aux différents groupes de molécules organiques conjuguées, en particulier au groupe des molécules aromatiques non benzénoïdes ou quinoniques. Les composés étudiés sont soit des hydrocarbures dont nous avons pu évaluer directement l'anisotropie théorique, soit des composés hétéroatomiques apparentés.

Avant l'examen des résultats, quelques précisions relatives aux définitions de l'*anisotropie diamagnétique* sont nécessaires.

I. Précisions sur les définitions de l'anisotropie diamagnétique. ([5]).

D'après la méthode des orbitales moléculaires dans son approximation habituelle (L.C.A.O.), l'énergie totale de l'ensemble des électrons π d'un hydrocarbure est, en présence du champ magnétique H, de la forme :

$$(1) \qquad E = n\,\mathcal{E}_0 + \sum_{j=1}^{j} \mu_j \cdot \gamma \cdot H^2$$

la sommation étant étendue à toutes les orbitales occupées. γ est l'intégrale de résonance habituelle (compte tenu du recouvrement), μ un coefficient numérique et $\mathcal{E}_0$ l'intégrale coulombienne du carbone en présence du champ H. La susceptibilité théorique χ que l'on utilise couramment est, au signe près, la dérivée seconde par rapport à H du second terme de l'expression (1), c'est-à-dire du terme provenant de la délocalisation des électrons π. Le $\Delta\chi$ théorique

---

* The Weizmann Institute of Science, Rehovoth, Israël
** Laboratoire de Chimie Générale, Sorbonne
*** Faculté des Sciences, Bordeaux
**** Institut du Radium, rue Pierre-Curie, Paris

représente donc *l'exaltation de susceptibilité* due à la conjugaison. La susceptibilité *totale*, due à l'ensemble des électrons π, serait égale au $\Delta\chi$ augmenté de $n \frac{\partial^2 \mathcal{E}_0}{\partial H^2}$. En première approximation, on peut écrire ([6]) que :

$$(2) \qquad \mathcal{E}_0 = E_0 - \tfrac{1}{2} \chi_0 H^2$$

E_0 étant l'intégrale coulombienne habituelle du carbone dans la méthode des orbitales moléculaires et χ_0 représentant la contribution d'un électron π à la susceptibilité de l'atome de carbone dans la molécule. Précisons le rapport existant entre cette définition théorique et les définitions expérimentales.

Mme Lonsdale ([7]) définit l'anisotropie ΔK comme la différence entre la susceptibilité K_3 selon l'axe Oz, perpendiculaire au plan de la molécule, et la contribution à cette susceptibilité des électrons σ prise égale à K_1, susceptibilité dans le plan :

$$(3) \qquad \Delta K = K_3 - K_1$$

ΔK constitue donc la contribution à la susceptibilité suivant Oz des seuls électrons π, mais elle représente leur contribution *totale*. On appelle souvent ΔK *l'anisotropie diamagnétique*. Ce ΔK de Lonsdale ne paraît donc pas être strictement comparable au $\Delta\chi$ théorique, mais plutôt à la susceptibilité théorique totale $-\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial H^2}$.

On peut donner une autre définition de l'anisotropie en considérant les *susceptibilités moyennes*. La susceptibilité moyenne mesurable d'une molécule s'exprime en première approximation en fonction des susceptibilités mesurées selon les axes liés à la molécule par :

$$(4) \qquad \overline{K} = \frac{K_1 + K_2 + K_3}{3}$$

Définissons la susceptibilité moyenne hypothétique K_i qu'aurait la même molécule si ses liaisons π étaient *localisées*. On peut écrire :

$$(5) \qquad K_i = \frac{1}{3} (K_1 + K_2 + K'_3)$$

La différence $K_3 - K'_3$ des susceptibilités selon Oz représente la part $\Delta K'$ due à la seule conjugaison des électrons π. D'après (4) et (5), on a :

$$(6) \qquad \Delta K' = K_3 - K'_3 = 3\,(\overline{K} - K_i)$$

expression de l'anisotropie définie par l'un de nous ([8]).

On peut calculer K_i de façon simple par la formule ([8]) :

$$(7) \qquad K_i = \Sigma K_A + 5{,}5\, l$$

c'est-à-dire en ajoutant à la somme des susceptibilités atomiques ΣK_A, l fois l'incrément d'une double liaison isolée, l étant le nombre de doubles liaisons de la molécule.

L'anisotropie $\Delta K'$ ne représente que *l'exaltation* de susceptibilité due à la *conjugaison* des électrons π, alors que ΔK représente la susceptibilité *totale* due à la fois à la présence et à la conjugaison de ces électrons π. Il faut donc s'attendre à ce que ΔK soit toujours supérieur en valeur absolue à $\Delta K'$, ce que l'on observe en effet. C'est la quantité $\Delta K'$ qui semble être la plus directement comparable aux exaltations de susceptibilité théorique. Pour faciliter la comparaison entre les résultats théoriques et expérimentaux, nous définissons le rapport d'anisotropie ρ — rapport de l'anisotropie du composé étudié à celle du benzène — ce qui revient à prendre l'anisotropie du benzène pour unité.

II. Technique et résultats.

Les mesures magnétiques ont été faites à 20° avec un appareil de Weiss, Foex et Forrer, récemment modifié ([9]) pour l'étude de faibles quantités de substances diamagnétiques. Le corps de référence est l'eau dont la susceptibilité est $-0{,}720 \times 10^{-6}$. La susceptibilité a été tout d'abord mesurée sur le composé chimiquement pur qui fut ensuite redissous et dont la solution fut filtrée afin d'enlever toute éventuelle poussière ferro- ou paramagnétique. Cette opération faite pour atteindre la « pureté magnéto-chimique » parfois différente de la pureté chimique proprement dite, fut répétée jusqu'à la constance des mesures.

Pour le calcul de K_i, on a utilisé les constantes atomiques et incréments des liaisons multiples définis à la suite du perfectionnement récent de la systématisation magnétochimique de Pascal ([10]).

Les valeurs théoriques sont données dans l'approximation $S = 0{,}25$ (pour des détails, voir réf. 2).

La presque totalité des produits employés pour ces mesures magnétiques a été préparée au Weizmann Institute of Science, Rehovoth, Israël. Les détails de leur préparation se trouvent dans la série d'articles en cours de publication par Bergmann, Pullman et collaborateurs dans le *Bulletin de la Société Chimique de France*. L'échantillon d'azulène que nous avons utilisé nous a été gracieusement offert par le Professeur Plattner et les dérivés du naphtalène par M. Marschalk. Nous leur adressons nos très vifs remerciements. Nous remercions également MM. Berthier et Mayot pour la communication de plusieurs anisotropies théoriques inédites.

Le tableau I résume les résultats obtenus.

TABLEAU I

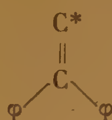
N°	Composé	Formule	K_{mcs}	K_i	K'	ρ	ρ théorique
1	Isopropylidène indène (diméthylbenzofulvène)	I avec R = R' = CH_3	105,1	87	18,1	1,2	1,042 pour le benzofulvène (I avec R = R' = H)
2	Benzylidène indène (phénylbenzofulvène)	I avec R = H, R' = φ	130,5	98,4	32,1	2,12	
3	Cinnamylidène indène (styrylbenzofulvène)	I avec R = H, R' = CH = CH — φ	145,0	111,7	33,3	2,20	
4	Butylidène fluorène (propyldibenzofulvène)	II avec R = H, R' = φ	147,5	119,3	28,2	1,87	1,868 pour le dibenzofulvène (II avec R = R' = H)
5	Benzylidène fluorène (phényldibenzofulvène)	II avec R = H, R' =	164,5	121,0	43,5	2,88	
6	Benzhydrylidène fluorène (diphényldibenzofulvène)	II avec R = R' = φ	211,8	156,9	54,9	3,63	
7	Cinnamylidène fluorène (styryldibenzofulvène)	II avec R = H, R' = CH = CH — φ	180,5	134,3	46,2	3,06	
8	Biphénylène-1 diphényl-4.4 butadiène	III	220,0	170,2	49,8	3,30	
9	Diphényl-1.1 éthylène		117,1	89,1	26,0	1,85	1,863
10	Méthylène-1 dibenzo-2.3.6.7 cycloheptatriène (dibenzoheptafulvène)	IV avec R = R' = H	125,5	98,4	27,1	1,80	2,298
11	Benzylidène-1 dibenzo-2.3.6.7. cycloheptatriène (phényldibenzoheptafulvène)	IV avec R = H, R' = φ'	174,0	134,3	39,7	2,63	
12	Dibenzocycloheptatriènone	V	125,2	91,5	33,7	2,23	
13	Dibenzocycloheptadiènone	VI	126,9	101	25,9	1,72	
14	Anthrone		125,6	89,6	36,0	2,38	
15	Xanthone		115,5	83,5	32,0	2,12	
16	Thioxanthone		130	95,1	34,9	2,31	
17	Fluorénone		101,4	78,2	23,2	1,54	
18	Dibiphénylèneéthylène	VII	195,9	152,9	43,0	2,85	3,071
19	Bis(dibenzo-2.3.6.7. cycloheptatriène)ylidène (Tétrabenzoheptafulvalène)	VIII	229,2	179,5	49,7	3,29	0,884
20	Fluorénylidène-1 dibenzo-2.3.6.7. cycloheptatriène (tétrabenzofulvalène mixte)	IX	227,3	166,2	61,1	4,05	3,914
21	Tétraphényléthylène		212,5	160,9	51,6	3,42	3,593
22	Dixanthylène	X	219,0	163,5	55,5	3,67	
23	Dibiphénylènebutadiène	XI	221,5	166,2	55,3	3,66	3,307
24	Tétraphényl-1.1.4.4 butadiène		228	174,2	53,8	3,56	
25	Dibiphénylènebutatriène	XII	220,3	156,7	63,6	4,21	
26	Tétraphényl-1.1.4.4 butatriène		227	164,7	62,3	4,12	
27	Tétraphénylparabenzoquinodiméthane	XIII	253,5	196,8	56.7	3,74	0,245 pour le parabenzoquinodiméthane
28	Tétraphénylnaphto-quinodiméthane 1.4	XIV	280,9	219,4	61,5	4,07	1,13 pour le naphto-1.4 quinodiméthane
29	Tétraphénylanthraquinodiméthane	XV	316,0	242	74	4,90	1,941 pour l'anthraquinodiméthane
30	Parabenzoquinone		34,4	39,4	— 5	— 0,33	< 0
31	Naphto-quinone 1.4		73,0	62,0	11	0,73	
32	Anthraquinone		113	84,6	28,4	1,86	
33	Naphtacèneantioquinone		147	107,2	39,8	2,66	
34	Bianthrone	XVI	218	165,7	52,3	3,46	4,033 pour bianthraquinodiméthane XVII
35	Hélianthrone	XVIII	235,5	161,7	71,8	4,75	
36	Benzhydrylidèneanthrone	XIX	216,5	163,3	53,2	3,52	
37	Fluorénylidèneanthrone	XX	208,6	159,3	49,3	3,27	
38	Benzophénone		108,6	82,2	26,4	1,73	
39	Azulène	XXI	98,5	62,5	36	2,38	2,269
40	Acénaphtène		110,8	81,3	29,5	1,95	
41	Acénaphtylène	XXII	111,6	71,8	39,8	2,63	3,308
42	Fluoranthène	XXIII	138,0	94,4	43,6	2,88	3,037
43	Diméthyldibenzopentalène	XXIV avec R = R' = CH_3	132,4	118,9	13,1	0,87	— 0,463 pour le dibenzopentalène
44	Diphényldibenzopentalène	XXIV avec R = R' = Ph	210	166,2	43,8	2,90	

III. Discussion des résultats.

A) *Le noyau fulvénique* (composés 1 à 9).

Bien que nous ne disposions pas du fulvène lui-même, les mesures relatives aux dérivés simples du benzo- et du dibenzofulvène confirment la prédiction théorique selon laquelle l'anisotropie diamagnétique du noyau fulvénique devrait être nettement inférieure à l'anisotropie du benzène ([2]). L'accord entre la théorie et l'expérience est excellent, comme l'indiquent en particulier les exemples des dérivés alcoylés du benzo- et du dibenzofulvène. On peut donc considérer comme un fait établi que l'anisotropie diamagnétique du noyau fulvénique est égale à environ 0,2 fois l'anisotropie du noyau benzénique. Cette différence est beaucoup plus prononcée que celle qui existe entre les énergies de résonance (R) de ces deux systèmes : on a, en effet, $R = 1{,}067\ \gamma$ dans le benzène et $R = 0{,}638\ \gamma$ dans le fulvène (voir réf. 5).

La substitution d'un phényle sur le carbone extracyclique des fulvènes produit un accroissement de l'anisotropie qui est légèrement inférieur à l'anisotropie du noyau benzénique isolé. De même, la substitution de deux phényles sur ce même carbone provoque un accroissement de l'anisotropie légèrement inférieur au double de l'anisotropie du noyau benzénique isolé. La comparaison des anisotropies expérimentales du butylidène-fluorène et du benzhydrylidènefluorène permet d'évaluer à 1,75 le rapport d'anisotropie du groupe :



dans lequel le carbone marqué d'un astérisque représente la pointe d'un système de doubles liaisons conjuguées croisées. Cette détermination sera utile dans l'étude d'autres catégories de molécules conjuguées. Remarquons d'ailleurs que ce nombre 1,75 représente approximativement l'anisotropie expérimentale de l'α.α-diphényléthylène et que la théorie prévoit bien que l'anisotropie de ce composé devrait effectivement être légèrement inférieure à celle de deux noyaux benzéniques isolés. D'autre part, la cyclisation qui correspond au passage de l'α.α-diphényléthylène au dibenzofulvène paraît s'accompagner d'un léger accroissement de l'anisotropie, correspondant à l'apparition du noyau fulvénique. Toutefois, ce résultat ne doit pas être considéré comme très significatif, car :

1) l'anisotropie du dibenzofulvène est calculée à partir d'un dérivé alcoylé ;

2) la théorie prévoit pour ces deux composés une anisotropie pratiquement identique et,

3) dans certains autres composés, que nous considérerons plus loin et qui ne portent pas de substituants perturbateurs, la théorie et l'expérience s'accordent pour indiquer qu'une cyclisation analogue doit se traduire par une diminution de l'anisotropie.

L'allongement de la chaîne conjuguée croisée partant du carbone extracyclique du noyau fulvénique se traduit par une légère *augmentation* de l'anisotropie lorsque l'on passe du benzylidène-indène au cinnamylidèneindène ou du benzylidène-fluorène au cinnamylidènefluorène et par une légère diminution de l'anisotropie lorsque l'on passe du benzhydrylidènefluorène au biphénylène-1 diphényl-4.4 butadiène. Les anisotropies théoriques de ces composés n'ont pas été calculées, mais il paraît peu probable que la théorie puisse rendre facilement compte de ces différences. Une étude théorique complémentaire s'impose d'autant plus que, dans la série des diphénylpolyènes, les résultats sont également complexes : en effet, l'expérience indique que l'anisotropie qui diminue en passant du stilbène au diphénylbutadiène croît ensuite légèrement, mais régulièrement avec l'allongement de la chaîne intermédiaire ([11]).

B) *Le noyau heptafulvénique* (composés 10 et 17).

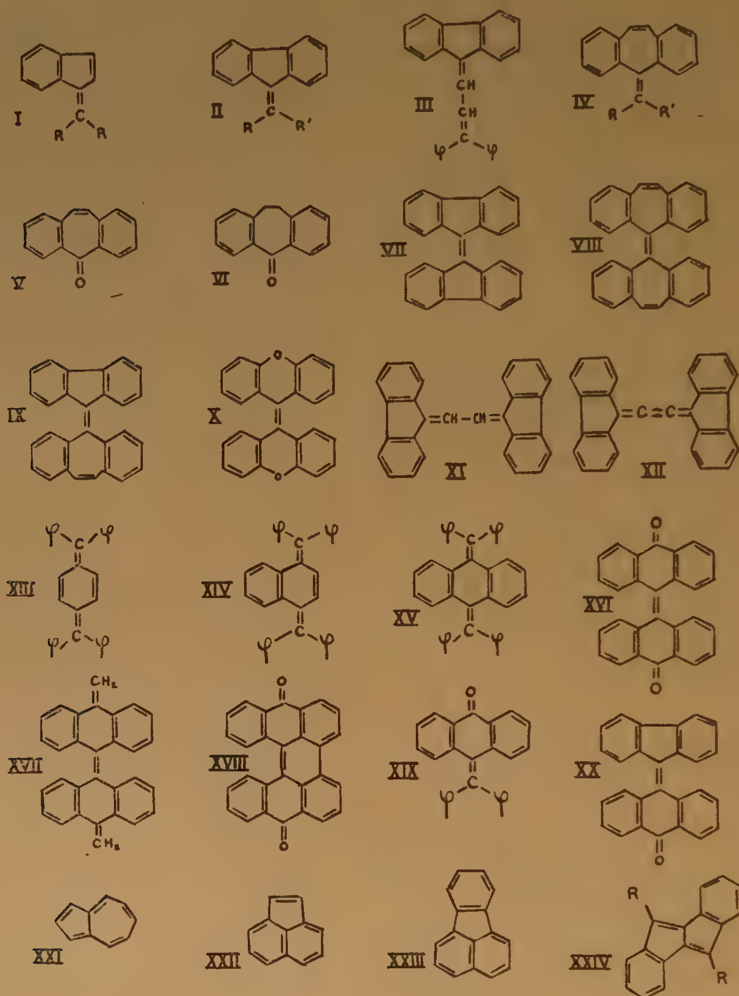
Rappelons que les calculs relatifs à l'heptafulvène lui-même ont conduit à un résultat très particulier ([2]) : dans ce composé, la délocalisation des électrons mobiles devrait se traduire non pas par une exaltation mais par une très légère dépréciation du diamagnétisme. On avait, en effet, pour ce corps ρ (théorique $= -0{,}073$. Cette particularité disparaît totalement dans le dibenzoheptafulvène pour lequel le rapport d'anisotropie théorique, 2,3, est relativement élevé ([3]).

Les données expérimentales dont nous disposons ne permettent pas d'évaluer l'anisotropie diamagnétique d'un noyau heptafulvénique isolé. L'anisotropie expérimentale du dibenzoheptafulvène est en effet inférieure à la valeur théorique ; elle est légèrement inférieure à l'anisotropie de l'α.α-diphényléthylène. Cette anisotropie trop faible est probablement due à l'éventuelle non planéité du cycle heptagonal conjugué qui peut être favorablement invoquée, comme il ressort d'une étude récente, pour expliquer ses propriétés spectroscopiques ([12]).

En revanche, l'anisotropie de la dibenzocycloheptatriénone (dibenzotropone) V, nettement plus élevée que celle de la dibenzocycloheptadiénone VI, paraît surprenante, car l'étude spectroscopique indique un fort empêchement de résonance dans le

composé V ([12]). Cependant, des calculs explicites de l'anisotropie des composés oxygénés non benzénoïdes sont indispensables pour poursuivre la discussion. De même, l'importante anisotropie de l'anthrone mérite une étude plus approfondie. Par contre, celle de la xanthone et de la thioxanthone paraît en accord avec les observations récentes sur le « caractère heptafulvénique » de ces corps ([12a]).

éthylène indique que la destruction partielle de planéité qui résulte dans cette molécule d'une rotation partielle de ses deux moitiés autour de la liaison « double » centrale ([13]) n'a qu'une très faible influence sur la valeur de l'anisotropie diamagnétique (il n'en serait probablement plus de même si cette rotation était plus complète ([4]). En revanche, la non-planéité des cycles heptafulvéniques de VIII,



C) *Les tétrabenzofulvalènes* (composés 18 à 20).

Dans les trois dérivés tétrabenzéniques des fulvalènes, le dibiphénylèneéthylène VII, le tétrabenzoheptafulvalène VIII et le tétrabenzofulvalène mixte IX, les résultats expérimentaux sont en bon accord avec la théorie pour VII, en accord satisfaisant pour IX et en désaccord complet pour VIII.

Le bon accord qui existe entre les valeurs théoriques et expérimentales dans le dibiphénylène-

mise en évidence par l'étude du spectre d'absorption ultraviolette ([14]), a une influence beaucoup plus nette sur l'anisotropie expérimentale, deux fois et demie supérieure à son anisotropie théorique. Comme il fallait s'y attendre, elle est pratiquement identique à celle du tétraphényléthylène. Tous ces effets perturbateurs se font moins sentir dans le dérivé tétrabenzénique du fulvalène mixte ([15]) d'où un accord satisfaisant, pour ce composé, entre la théorie et l'expérience.

L'accroissement de l'anisotropie observé en passant du dibiphénylèneéthylène au dibiphénylènebutadiène est en accord avec la théorie. Remarquons aussi que l'anisotropie croît lorsque l'on passe du dibiphénylènebutadiène au dibiphénylènebutatriène. Mais l'anisotropie diamagnétique des cumulènes n'ayant pas été calculé, aucune comparaison n'est possible. On peut noter aussi l'existence d'un léger accroissement de l'anisotropie lorsque l'on passe du tétraphénylbutadiène au dibiphénylènebutadiène ou du tétraphénylbutadiène au dibiphénylènebutadiène.

D) *Quinodiméthanes et quinones* (composés 27 à 38).

L'anisotropie expérimentale du tétraphénylparabenzoquinodiméthane est égale à 3,75 fois celle du benzène isolé. En estimant la contribution des phényles au double de celle d'un système α.α-diphényléthylénique, évaluée plus haut à 1,75 fois l'anisotropie benzénique, on calcule 0,25 pour le rapport d'anisotropie du noyau quinodiméthanique, en bon accord avec les résultats théoriques (2). La faible anisotropie du benzoquinodiméthane, à peine supérieure à celle du fulvène, est plutôt due, comme pour le fulvène d'ailleurs, à l'arrangement conjugué-croisé des liaisons doubles qu'à la forme géométrique.

Un calcul analogue appliqué aux tétraphénylnaphto- et tétraphénylanthraquinodiméthanes conduit aux rapports d'anisotropie 0,57 et 1,4 pour les cycles naphto- et anthraquinodiméthaniques, nettement inférieurs aux valeurs théoriques 1,13 et 1,94. Ce désaccord vient peut-être de ce qu'il n'est pas légitime d'attribuer une anisotropie identique aux systèmes α.α-diphényléthyléniques présents, par exemple, sur le benzo- et sur l'anthraquinodiméthane, comme l'a montré une étude récente des spectres d'absorption de ces molécules. L'angle que font les deux phényles entre eux et avec le cycle quinodiméthanique central n'est pas le même dans les deux cas (16).

L'étude des quinones est particulièrement intéressante. Remarquons tout d'abord que, dans les composés benzénoïdes usuels, le remplacement d'une double liaison C=C par une double liaison C=O n'apporte pas de modification sensible à la valeur de l'anisotropie diamagnétique. Ainsi, l'anisotropie de la benzophénone est pratiquement identique à celle de l'α.α-diphényléthylène. On pouvait donc penser que l'anisotropie des quinones serait du même ordre de grandeur que celle des quinodiméthanes correspondants. Or, il n'en est rien et l'anisotropie expérimentale du cycle quinonique indique une *dépréciation* du diamagnétisme par suite de la délocalisation des électrons mobiles et il est surprenant de constater que ce résultat expérimental est en accord avec les calculs théoriques : Evans, De Heer et Gergely ont, en effet, montré (17) que la théorie conduit effectivement à prévoir pour la benzoquinone une sorte d'effet hypsodiamagnétique, et ceci pour toute une série de valeurs raisonnables attribuées aux paramètres susceptibles de traduire l'effet de l'hétéroatome. Cet effet spécifique n'est plus visible dans les quinones polycycliques. Néanmoins, la faible valeur de l'anisotropie de la naphtoquinone indique encore une certaine répercussion de cet effet. L'anisotropie de l'anthraquinone est presque égale à l'anisotropie prévue par la théorie pour l'anthraquinodiméthane. Ce dernier résultat suggère d'ailleurs entre autre chose, que l'anisotropie du cycle anthraquinodiméthanique pourrait bien être de l'ordre de 1,7 à 1,9 fois celle du benzène, donc supérieure à la valeur 1,4 déduite de l'étude du tétraphénylanthraquinodiméthane. Ajoutons que l'anisotropie trouvée expérimentalement pour la benzhydrylidèneanthrone XIX suggère également une valeur de l'ordre de 1,7 à 1,8 pour l'anisotropie du cycle anthraquinodiméthanique.

L'interprétation des résultats relatifs à la bianthrone XVI est plus délicate. L'anisotropie de ce composé est légèrement inférieure à l'anisotropie théorique de l'hydrocarbure correspondant, le bianthraquinodiméthane, à cause de la destruction de planéité, par ouverture de la liaison centrale plus prononcée dans cette molécule que dans le dibiphénylèneéthylène. Ceci serait lié au fait que l'encombrement stérique autour de cette liaison médiane est plus grand dans le composé à cycles centraux hexagonaux, que dans le composé à cycles centraux pentagonaux, comme il ressort d'ailleurs de l'étude du spectre d'absorption de ces composés (18). Toutefois, les données magnétiques ne permettent pas encore de préciser le degré de non-planéité. Le manque des calculs correspondant à l'anisotropie théorique de l'hydrocarbure correspondant ne permet pas de préciser la signification du résultat relatif à la fluorénylidèneanthrone XX. La valeur élevée de l'anisotropie expérimentale de l'hélianthrone XVIII paraît naturelle pour un composé de cette constitution (22).

E) *Composés non benzénoïdes divers* (composés 39 à 44).

En très bon accord avec la théorie, l'anisotropie expérimentale de l'azulène est supérieure à celle du naphtalène. Résultat d'autant plus remarquable que l'énergie de résonance expérimentale du naphtalène est très nettement supérieure à celle de l'azulène (19), comme le prévoit également la théorie.

Bien que l'anisotropie des systèmes aromatiques non benzénoïdes soit souvent inférieure à l'anisotropie des isomères benzénoïdes correspondants, cet exemple montre bien qu'il ne saurait y avoir de règle générale. Les noyaux benzéniques ne sont donc pas seuls à présenter une forte anisotropie magnétique.

Les résultats relatifs au fluoranthène et principalement à l'acénaphtylène, renforçent les conclusions énoncées après l'étude de leurs moments dipolaires et de leurs spectres d'absorption [20]. La principale de ces conclusions était, en effet, qu'aussi bien dans l'acénaphtylène que dans le fluoranthène, la conjugaison entre la liaison double ou le noyau benzénique et le cycle naphtalénique était très réduite. Il se produit probablement dans ces composés une rupture partielle de conjugaison entre les électrons mobiles des fragments précités (rupture que l'on peut attribuer à l'effet de tensions internes qui doivent exister dans leur noyau pentagonal). On remarque que l'anisotropie expérimentale de l'acénaphtylène est très nettement inférieure à l'anisotropie prévue théoriquement et qu'elle se rapproche de celle du naphtalène. Il n'y a pas conjugaison complète entre la double liaison éthylénique et le cycle naphtalénique. Une interprétation analogue des résultats relatifs au fluoranthène n'est guère possible car l'anisotropie théorique prévue pour ce corps dans l'hypothèse d'une conjugaison complète est pratiquement identique à celle que l'on peut prévoir pour un naphtalène et un benzène simplement juxtaposés. Remarquons donc seulement que l'anisotropie expérimentale est en bon accord avec la valeur théorique.

Le cas du diméthyldibenzopentalène mérite une attention particulière. La théorie prévoit pour le dibenzopentalène lui-même, non substitué, une légère *diminution* de l'anisotropie, sous l'effet de la conjugaison, à la place de l'exaltation habituelle. Bien que l'on observe dans le diméthyldibenzopentalène une légère exaltation de l'anisotropie, cette exaltation est tellement faible, surtout pour une molécule de cette dimension et comprenant deux noyaux benzéniques que le résultat expérimental peut être considéré comme confirmant le caractère spécifique du dibenzopentalène [19], dû aux propriétés très particulières du pentalène [21]. Il en est de même en ce qui concerne le diphényldibenzopentalène.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. Mayot, G. Berthier et B. Pullman. — *J. de Physique et le Radium*, 1951, **12**, 652.

(2) G. Berthier, M. Mayot et B. Pullman. — *Ibid.*, 1951, **12**, 717.

(3) G. Berthier, M. Mayot, A. Pullman et B. Pullman. — *Ibid.*, 1952, **13**, 15.

(4) A. Pullman et G. Berthier. — *Compt. Rend.*, 1951, **233**, 1035.

(5) D'après B. Pullman et A. Pullman. — *Les théories électroniques de la Chimie organique*, Masson, éditeur, Paris, 1952.

(6) F. London. — *J. de Physique et le Radium*, 1937, **8**, 397.

(7) K. Lonsdale. — *Proc. Roy. Soc. A.*, 1939, **171**, 341.

(8) A. Pacault. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **16**, D 371.

(9) A. Pacault, A. Vankerckhoven, J. Hoarau et J. Joussot-Dubien. — *J. de Chimie Physique*, sous presse.

(10) P. Pascal, A. Pacault et J. Hoarau. — *Compt. Rend.*, 1951, **233**, 1078.

(11) Nous venons de trouver, en bon accord avec les résultats antérieurs de E. Muller (*Zeit. Elekt.*, 1939, **45**, 593) $K_{mes} = 131,0$ et $\rho = 1,89$ dans le diphényl-1.4 butadiène et $K_{mes} = 163,5$ et $\rho = 2,28$ dans le diphényl-1.8 octatétraène.

(12) E. D. Bergmann, E. Fischer, D. Ginsburg, Y. Hirshberg, D. Lavie, M. Mayot, A. Pullman et B. Pullman. — *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **18**, 684.

(12 *a*) E. D. Bergmann, G. Berthier, E. Fischer, Y. Hirshberg, D. Lavie, A. Pullman et B. Pullman. — *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **18**, 693.

(13) Pour des détails sur la structure de ce composé, voir E. D. Bergmann, G. Berthier, A. Pullman et B. Pullman. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 1079.

(14) E. D. Bergmann, D. Ginsburg, Y. Hirshberg, M. Mayot, A. Pullman et B. Pullman. — *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **18**, 697.

(15) B. Pullman, A. Pullman, E. D. Bergmann, H. Berthod, E. Fischer, Y. Hirshberg, D. Lavie et Mayot. — *Bull.* Soc. *Chim.*, 1952, **19**, 73.

(16) A. Pullman, B. Pullman, E. D. Bergmann, G. Berthier, E. Fischer, D. Ginsburg et Y. Hirshberg. — *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **18**, 707.

(17) M. G. Evans, J. De Heer et J. Gergely. — *Proc. Phys. Soc.*, 1949, **62**, 505.

(18) B. Pullman, A. Pullman, G. Berthier et J. Pontis. — *Bull. Soc. Chim.*, 1952, **19**, 271.

(19) E. Heilbronner et K. Wiegand. — *Helv. Chim. Acta*, 1947, **30**, 947.
G. Berthier et A. Pullman. — *Compt. Rend.*, 1949, **229**, 561.

(20) A. Pullman, B. Pullman, E. D. Bergmann, G. Berthier, E. Fischer, Y. Hirshberg et Y. Pontis. — *J. de Chimie Physique*, 1951, **48**, 359.

(21) Pour une revue, voir réf. 2 et B. Pullman, A. Pullman, E. D. Bergmann, G. Berthier, E. Fischer, Y. Hirshberg et Y. Pontis. — *J. de Chimie Physique*, 1952, **49**, 24.

(22) Mc Weeny. — *Proc. Phys. Soc.*, 1951, **64**, 921.

SUR L'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES SOLUTIONS MACROMOLÉCULAIRES PAR LA DIFFUSION DE LA LUMIÈRE (*)

par SYLVANIE GUINAND et JACQUES TONNELAT

Manuscrit reçu le 12-6-52

SOMMAIRE

Le but de ce travail est d'examiner les possibilités d'application des théories relatives à la diffusion de la lumière par les fluides à l'étude de solutions de macromolécules telles que les protéines ou les virus. On constate qu'on peut déterminer la dimension principale des particules en forme de sphère, de bâtonnet ou de pelote quand elle est supérieure au dixième de la longueur d'onde. Pour toutes les dimensions, la détermination du poids moléculaire est possible avec une sécurité suffisante lorsqu'on procède par comparaison avec une autre molécule de forme analogue ; les mesures absolues sont sujettes à critiques. D'une façon générale, ce sont les mesures comparatives qui sont les plus sûres et leurs possibilités sont particulièrement intéressantes si on veut étudier une évolution des molécules ou une interaction entre elles.

Introduction.

Dans un article antérieur (75) l'un de nous a rappelé les théories de base relatives à la diffusion de la lumière par des particules de la taille des molécules de protéine, les hypothèses auxquelles elles font appel et les formules utilisables (**) qu'elles fournissent. Ces formules relient l'intensité absorbée et le facteur de dépolarisation de la lumière diffusée à la forme, aux dimensions ou au poids moléculaire des particules considérées. Dans le présent travail nous nous proposons d'examiner la valeur pratique de ces théories à la lumière d'un certain nombre de travaux publiés antérieurement et de nos propres travaux (***).

Il existe deux genres de théories de la diffusion :

I. — Les théories du premier genre sont relatives à la diffusion par une particule unique. On peut les appliquer à des solutions très diluées en admettant que l'intensité globale est la somme des intensités diffusées par chaque particule. Ces théories comprennent :

1°) les théories relatives aux très petites particules (dimensions inférieures au vingtième de la longueur d'onde). Les calculs faits par RAYLEIGH (64), puis GANS (28) et CABANNES (7) assimilent la particule à un résonateur unique.

2°) les théories supposant que l'indice de la particule est peu différent de l'indice du milieu ambiant. Dans ces théories exposées initialement par RAYLEIGH (64), ROCARD (65) et DEBYE (12), on considère les particules comme un ensemble de résonateurs associés.

3°) les théories relatives à une particule sphérique sans hypothèse sur ses dimensions ou son indice. Le problème a été traité indépendamment par RAYLEIGH (64) et d'une façon plus complète par MIE (53).

4°) une théorie due à GANS assimilant les grosses particules à des essaims de petites particules.

II. — Dans les théories du second genre, on considère d'emblée la diffusion par un ensemble de particules. Il n'existe en fait qu'une seule théorie de cette sorte : développée principalement par SMOLUKOWSKY (70), EINSTEIN (24), ROCARD (65) et DEBYE (14), elle admet que la lumière diffusée est due aux fluctuations en concentration des solutions. Ces fluctuations sont supposées indépendantes dans deux éléments de volume voisins ; pour les particules exerçant entre elles des actions répulsives à longue distance une extension de la théorie a été proposée par DOTY et STEINER (20).

Rappel des définitions.

Avant d'exposer les possibilités d'application des théories et les résultats obtenus nous allons rappeler quelques définitions.

Le faisceau de lumière incidente est généralement horizontal. La lumière peut être soit polarisée dans un plan et pratiquement ce plan est vertical ou horizontal, soit naturelle. Les différentes grandeurs sont affectées de l'indice v dans le premier cas, de l'indice h dans le second cas et de l'indice u pour la lumière naturelle. On appelle I_θ l'intensité totale diffusée dans une direction faisant l'angle θ avec la direction de la lumière incidente, V sa composante

---

(*) Cet article est le développement d'une communication faite par les deux auteurs au quatrième colloque du Centre d'Etudes de Physique macromoléculaire de Strasbourg, en avril 1951.

(**) Les formules qui ont été établies dans l'article précédent figureront dans celui-ci avec le même numéro précédé du chiffre I.

(***) G. OSTER (55) a publié une revue de l'état de la question en 1948.

verticale, H sa composante horizontale, et ρ le facteur de dépolarisation :

$$\rho_v = \frac{H_v}{V_v} ; \quad \rho_h = \frac{V_h}{H_h} ; \quad \rho_u = \frac{H_u}{V_u}.$$

Un faisceau de lumière naturelle pouvant être considéré comme la superposition de deux faisceaux polarisés, l'un verticalement, l'autre horizontalement, on admet en général, plus ou moins explicitement, que dans le cas de la lumière naturelle l'énergie incidente est le double de celle que l'on a en lumière polarisée. C'est d'ailleurs, au défaut d'appareillage près, ce que l'on obtient expérimentalement lorsqu'on passe d'un cas à l'autre par interposition d'un nicol ou d'un wollaston.

La courbe en coordonnées polaires $I = f(\theta)$ constitue le diagramme de diffusion.

On appelle « turbidité » d'un milieu diffusant le coefficient τ défini par l'expression :

$$I = I_0 e^{-\tau l}$$

où I est l'intensité de la lumière transmise, I_0 celle de la lumière incidente et l l'épaisseur traversée. τ est un coefficient d'absorption qui correspond pour les solutions parfaitement transparentes (c'est-à-dire n'ayant pas d'absorption propre) à l'énergie dissipée en lumière diffusée ; cette absorption est dite « apparente » ou « conservative ».

Pour un ensemble de particules, on appelle « rapport de Rayleigh » le rapport de la brillance du faisceau supposé d'épaisseur unité et observé dans une direction normale à celle du faisceau incident à l'éclairement E sur un plan normal au faisceau incident passant par la direction d'observation, ou, ce qui revient au même en première approximation, le rapport de la brillance de la face observée (pour $\theta = 90°$) à l'éclairement de la face d'entrée pour un cube unité : on peut alors écrire $\mathcal{R} = \frac{i_0}{i_{90°}}$ où i_0 est l'intensité de la lumière incidente, et $i_{90°}$ celle de la lumière diffusée. En général quand on parle du rapport de Rayleigh on suppose que la lumière incidente est naturelle.

I. APPLICATIONS DES THÉORIES RELATIVES A UNE PARTICULE UNIQUE

Ces théories sont applicables aux solutions assez diluées pour qu'on puisse admettre que les ondes émises par diverses molécules soient parfaitement incohérentes et que l'intensité totale diffusée soit la somme des intensités diffusées par chacune d'elles.

1) Particules très petites (dimensions inférieures à λ/20).

a) Intensité :

La longueur d'onde λ à considérer étant celle de la lumière dans la solution, si on opère en lumière violette les dimensions de la particule doivent être inférieures à 150 Å environ.

Dans ce cas l'intensité diffusée est symétrique par rapport à la normale au faisceau incident. En lumière incidente naturelle pour une particule *isotrope*, l'intensité diffusée à 90° à la distance r peut s'écrire (voir I, p. 835) en mettant en évidence le poids moléculaire :

$$(I,60) \quad I_{90°} = \frac{n_0^4 \pi^2}{\lambda^4 r^2} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 I_0 \mathcal{V} c M \frac{\Phi}{N}$$

où n_0 est l'indice du milieu ambiant et n l'indice de la particule, r la distance d'observation, $\mathcal{V}$ le volume diffusant, Φ le volume partiel spécifique, c la concentration en gr/cc, N le nombre d'Avogadro. La mesure de $I_{90°}$ permet alors de déterminer la masse moléculaire M. Cette formule sert de base à plusieurs méthodes de détermination du poids moléculaire par la diffusion de la lumière.

On constate expérimentalement que l'hypothèse faite sur l'additivité des intensités dues à chaque molécule, qui a pour conséquence *la proportionnalité de l'intensité diffusée à la concentration*, n'est admissible qu'aux faibles valeurs de celle-ci. Putzeys et Brosteaux ([59]) qui ont été les premiers à appliquer cette méthode, dès 1935, ne disposaient pas encore de cellules automultiplicatrices ; ils étaient donc obligés pour avoir une intensité diffusée suffisante de travailler sur des solutions relativement concentrées (1 à 10 %) (*). La formule de Rayleigh n'étant, en toute rigueur, applicable qu'à dilution infinie, ils ont établi expérimentalement entre l'intensité, la concentration et le poids moléculaire, la relation empirique suivante ([61]) :

$$(1) \quad I = K M c (1 - b \sqrt{c})$$

où K et b sont deux constantes, la première ne dépendant que de l'appareil, la seconde de la substance considérée, la valeur de b étant comprise entre 1 et 2 pour les protéines étudiées.

En prenant comme étalon l'amandine (M = 330.000), ils ont, par comparaison avec cet étalon, déterminé le poids moléculaire d'un certain nombre de protéines, et plus récemment du glycogène et de la dextrine ([63]). Ces valeurs sont en accord à 5 ou 10 % près avec celles qui ont été obtenues par d'autres méthodes ([61]).

Si l'on constate expérimentalement une dépolarisation elle peut être due soit à l'anisotropie de la molécule, soit, dans le cas de solutions de concentrations moyennes, à la diffusion secondaire ou au

(*) Ces solutions présentant une absorption notable, les auteurs ont établi une formule simple pour en tenir compte ([62]).

champ intermoléculaire. LONTIE [50] a insisté sur l'importance de la seconde possibilité. A la suite de ces travaux, PUTZEYS et BEECKMANN [58] ont adopté cette manière de voir ; cependant elle n'est pas à envisager lorsqu'on opère, comme on le fait généralement, à faible concentration.

Nous croyons utile de faire remarquer que lorsqu'on impute la dépolarisation à l'anisotropie de la molécule, il ne suffit pas pour en tenir compte d'introduire le facteur de CABANNES. La formule (I, 60) n'est plus applicable, le facteur $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)^2$ ne convenant qu'à une particule isotrope. Le poids moléculaire ainsi obtenu serait celui d'une molécule sphérique ayant même polarisabilité moyenne que la molécule considérée. Si la forme de celle-ci s'écarte notablement de la sphère, son poids moléculaire peut être très différent. Pour une particule de forme quelconque, il faut introduire les polarisabilités principales g_i qu'on ne sait pas déterminer dans le cas général (I, p. 824). On peut alors supposer que toutes les molécules ont à peu près la même forme et en s'inspirant de ce qui a lieu pour les particules isotropes, ou en forme de bâtonnets ou de disques, admettre que les coefficients $\mathcal{A}_3$ et $\mathcal{B}_2$, fonction des g_i qui apparaissent dans les formules (I, 18), sont proportionnels au poids moléculaire. *Dans ce cas, les intensités à 90° aux faibles dilutions, sont également proportionnelles aux poids moléculaires.* On peut ainsi déterminer le poids moléculaire de différentes molécules à partir du poids moléculaire de l'une d'elles, *à condition toutefois qu'elles aient la même forme et le même volume partiel spécifique.*

Nous avons mesuré, pour un certain nombre de substances en solution aqueuse, l'intensité diffusée $I_{90°}$ en fonction de la concentration et constaté que cette intensité est proportionnelle à la concentration pour des valeurs de celle-ci inférieures à une certaine valeur c_0. Il suffit donc pour déterminer le poids moléculaire de mesurer les pentes de la partie rectiligne de la courbe $I_{90°}=f(c)$ (voir figure 1). Pour les solutions de sérumalbumine et de β-lactoglobuline nous avons trouvé un rapport des pentes égal à 2, ce qui correspond à 6 % près au rapport de leurs poids moléculaires (sérumalbumine ; 70.000 ; β-lactoglobuline : 36.000).

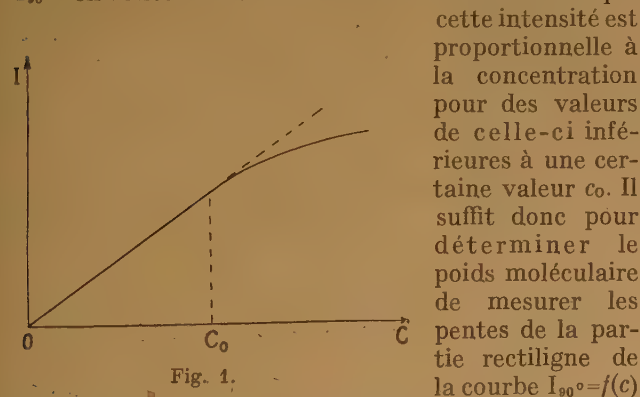


Fig. 1.

Cette valeur c_0 est, ainsi que nous le verrons plus loin, fonction du pH et de la force ionique de la solution, ces deux paramètres modifiant l'interaction entre elles des particules. Cependant, dès maintenant nous remarquerons que pour une valeur du pH voisine de 7 et pour une force ionique supérieure à 0,2, c'est-à-dire pour des particules peu chargées, c_0 varie en sens inverse du poids moléculaire, ainsi que le montre le tableau ci-dessous, où nous avons fait figurer également, à titre indicatif, les résultats relatifs à de grosses particules dont les dimensions sont de l'ordre de la longueur d'onde.

TABLEAU I

	β-lactoglobuline	Sérum-albumine	Thymo-nucléate de sodium	Virus de la pneumopathie du cobaye
M	40.000	70.000	$20\ 10^5$ $44\ 10^5$	$> 10^6$
$c_0.10^3$gr/cc	15	7	0,12 - 0,8	0,15

b) Facteur de dépolarisation :

Des différents travaux de KRISHNAN et de son école [45], on conclut souvent que la valeur de ρ_h donne des indications sur la dimension et l'anisotropie de la molécule tandis que celle de ρ_v n'en donne que sur l'anisotropie. Examinons ce que nous pouvons déduire de la théorie de GANS [26] à ce sujet.

On peut vérifier facilement à partir de l'équation (I,20) que ρ_v ne dépend que du rapport des polarisabilités principales de la molécule et non de sa dimension. *Sa valeur est théoriquement nulle pour une particule isotrope.* Mais si la molécule est anisotrope et si on suppose qu'elle possède deux polarisabilités principales égales ($g_1 = g$; $g_2 = g_3 = g'$) c'est-à-dire qu'elle est assimilable du point de vue optique à une ellipsoïde de révolution, la mesure de ρ_v permet de calculer l'excentricité g/g' de cet ellipsoïde.

Nous avons mesuré $[\rho_v]_{90°}$ pour un certain nombre de corps à une concentration telle que le solvant n'intervienne pas. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant où nous avons également fait figurer l'excentricité géométrique obtenue par différentes méthodes [22, 33].

TABLEAU II

	β-lactoglobuline	Sérum-albumine	Caséinate de Na (dans SO_3Na_2, 1,6M)	Edestine	Fibrinogène
$[\rho_v]_{90°}$	0,02	0,02	0,03	0,036	0,001
b/a	4	5	6	9	18

Nous remarquons sur ce tableau que la valeur $[\rho_v]_{90^\circ}$ du fibrinogène est environ vingt fois plus petite que celle des autres protéines alors que la particule est beaucoup plus allongée ; nous avons également trouvé de faibles valeurs de ρ_v pour des particules comme celles du virus de la mosaïque du tabac ($\rho_v = 0{,}01$; $\frac{b}{a} = 18$) et du thymonucléate de sodium ($\rho_v = 0{,}02$; $\frac{b}{a} = 200$) que nous étudierons plus loin. Ce résultat surprenant au premier abord tient à ce que le rapport des polarisabilités principales n'est pas nécessairement lié à celui des axes de la molécule assimilée à un ellipsoïde ; GANS (26) avait déjà attiré l'attention sur ce fait.

En ce qui concerne le facteur ρ_h on a :

$$\text{(I,23)} \qquad \rho_h = \frac{1}{\sin^2\theta + \frac{1}{\rho_v}\cos^2\theta}.$$

Pour $\theta = 90^\circ$, $[\rho_h]_{90^\circ} = 1$.

Expérimentalement, nous avons constaté qu'à 90°, cette valeur n'était presque jamais atteinte, or la théorie de MIE montre que dans le cas de molécules sphériques la diminution de $[\rho_h]_{90^\circ}$ est un indice de l'augmentation du diamètre. Il paraît naturel d'en déduire qu'il en est de même pour les particules anisotropes. Cette manière de voir a été confirmée par un certain nombre de nos mesures. La figure 2 montre des

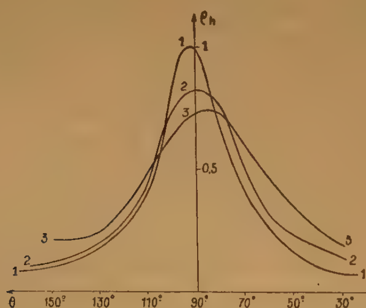


Fig. 2.
1. - Particules de 10 à 20 m η.
2. - Particules de 25 à 35 m η.
3. - Particules de 50 m η.

résultats obtenus pour différentes solutions colloïdales d'argent préparées et calibrées suivant la méthode de WIEGEL (77), les dimensions des particules étant déterminées à partir de la couleur des solutions. Dans l'étude d'une solution d'édestine qui contenait des agglomérats nous avons également observé une variation de $[\rho_h]_{90^\circ}$ dans le même sens ; sa valeur est passée de 0,3 à 0,5 après décantation en vingt-quatre heures, tandis que $[\rho_v]$ passait de 0,036 à 0,025.

D'une façon générale toute solution polydisperse dont on élimine les particules les plus grosses par filtration, ultracentrifugation ou décantation présente un accroissement de la valeur de ρ_h à $\theta = 90^\circ$. L'expérience ne montre donc pas clairement que $[\rho_h]_{90^\circ}$ soit fonction de l'anisotropie. D'après la théorie de GANS ρ_h n'est lié à l'anisotropie que pour des valeurs de θ différentes de 90°. La courbe $\rho_h = f(\theta)$ présente un maximum d'autant plus aigu que l'anisotropie optique est plus faible.

Il faut attirer l'attention sur le fait que si l'intensité I_s diffusée par le solvant n'est pas négligeable devant celle I_m diffusée par la solution, ce qui est le cas pour les solutions très diluées, le facteur de dépolarisation du corps dissous ρ_d est exprimé à partir des facteurs de dépolarisation ρ_m de la solution et ρ_s du solvant par la relation :

$$\text{(I,78)} \quad \rho_d = [\rho_m\ (1 + \rho_s)\ I_m - \rho_s\ (1 + \rho_m)\ I_s]\ [(1 + \rho_s)\ I_m - (1 + \rho_m)\ I_s]^{-1}$$

Les composantes H_h et V_h étant généralement très faibles, il est souvent impossible de mesurer directement ρ_h. On peut le calculer à partir de ρ_u et ρ_v en appliquant la loi de réciprocité (45). La formule (I, 1) donne :

$$\rho_h = \frac{\rho_v}{\rho_u + \rho_u\,\rho_v - \rho_v}$$

En résumé : l'application de la théorie permet :

a) *de déterminer le poids moléculaire par comparaison avec une particule de même forme que la particule étudiée et de poids moléculaire connu;*

b) *d'atteindre à partir du facteur de dépolarisation le rapport des axes de polarisabilité d'une molécule présentant une symétrie de révolution, ce qui ne permet d'ailleurs pas de conclure quant à la forme géométrique de la molécule.*

2) Particules d'indice peu différent de celui du milieu ambiant et de dimension supérieure à λ/20.

Si la molécule présente des dimensions notables vis-à-vis de la longueur d'onde, on ne peut plus l'assimiler à un résonateur unique. On la considère alors comme une série de résonateurs élémentaires. Les vibrations émises par chacun d'eux interfèrent entre elles. Il en résulte une diminution de l'intensité diffusée dans chaque direction, sauf dans la direction du faisceau incident. Les différences de phase entre les ondes émises par chaque résonateur n'étant pas les mêmes dans toutes les directions la distribution

de l'intensité n'est plus symétrique par rapport à la normale. Lorsque l'indice n de la particule est peu différent de l'indice n_0 du milieu ambiant, on peut négliger la déformation des surfaces d'onde à l'intérieur de la particule et y confondre le champ électrique avec celui de la vibration incidente.

En lumière incidente polarisée verticalement, l'intensité $(I_v)_\theta$ diffusée dans une direction θ est égale à l'intensité $(I_v)_{0^\circ}$ diffusée dans la direction du faisceau incident ($\theta = 0°$) multipliée par un facteur P (θ) [14] :

$$P(\theta) = \sum_i \sum_j \sin k s r_{ij}$$

où $k = 2\pi\lambda$; $s = 2 \sin \frac{\theta}{2}$ et où r_{ij} est la distance entre deux résonateurs élémentaires i et j. On doit écrire :

$$(I_v)_\theta = (I_v)_{0^\circ} \times P(\theta)$$

On a pu calculer P (θ) dans les cinq cas particuliers suivants : particules sphériques [65], en forme de pelote, de bâtonnets [14] ou de disques supposés formés de résonateurs élémentaires isotropes [15], et enfin dans le cas d'un mélange de molécules en pelotes de tailles différentes et dont la répartition des poids moléculaires est représentée par la loi : $f(M) = a\, M\, e^{-bM}$, a et b étant des constantes (ce cas se présente fréquemment pour les polymères de synthèse [82]) :

a) *Pour des particules sphériques isotropes,* de rayon R,

$$(I,45) \qquad P(\theta) = \frac{9}{u^6} (\sin u - u \cos u)^2$$

avec : $u = x \sin \frac{\theta}{2}$ et $x = 2\pi \frac{R}{\lambda}$

b) *Pour des particules en forme de bâtonnets* de longueur L,

$$(I,47) \qquad P(\theta) = \frac{1}{u} \int_0^u \frac{\sin u}{u}\, du - \left(\frac{\sin u}{u}\right)^2$$

avec : $u = x \sin \frac{\theta}{2}$ et $x = \frac{\pi L}{\lambda}$

c) *Pour des particules en forme de pelotes* dont la distance moyenne des extrémités est D,

$$(I,48) \qquad P(\theta) = \frac{2}{u^4} \left[e^{-u^2} - (1 - u^2) \right]$$

avec : $u = \sqrt{\frac{2}{3}}\, x \sin \frac{\theta}{2}$ et $x = 2\pi \frac{D}{\lambda}$

d) *Pour des particules en forme de disques* de diamètre D,

$$(2) \qquad P(\theta) = 1 - u^2 + \frac{u^4}{72} - \frac{u^6}{1440} + \frac{u^8}{43.200} + \ldots + \frac{u^{2(n+1)}}{\left(2^n + \frac{b_{n-1}}{b_{n-2}}\right) b_{n-1}} + \ldots$$

où b est le dénominateur du nième terme avec :

$$u = x \sin \frac{\theta}{2} \quad \text{et} \quad x = 2\pi \frac{D}{\lambda}$$

e) *Pour un mélange de pelotes* réparties suivant la loi f (M) :

$$(3) \qquad P(\theta) = \frac{1 - [u]^2}{2 + [u]^2}$$

avec : $u = \frac{1}{2\sqrt{3}}\, x \sin \frac{\theta}{2}$ et $x = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\overline{R}^2}$,

où $\overline{R}^2$ est le carré moyen de la distance de deux résonateurs d'une molécule.

En lumière polarisée horizontalement il faut multiplier P (θ) par $\cos^2\theta$ et en lumière naturelle par $(1 + \cos^2\theta)$.

Il existe deux méthodes d'utilisation de ces formules qui font appel à des techniques tout à fait différentes :

1) Méthode dite « de dissymétrie ».

Les formules permettent, pour les particules ayant l'une des formes considérées ci-dessus, de calculer x à partir du rapport des intensités dans deux directions d'observation. Pour simplifier les calculs on choisit deux angles θ et $\pi - \theta$ symétriques par rapport à la normale au faisceau incident et on mesure le rapport de dissymétrie :

$$q_\theta = \frac{I_\theta}{I_{\pi - \theta}}$$

Nous croyons utile de donner les tableaux permettant de tracer les faisceaux de courbes dans le cas des sphères, bâtonnets et pelotes (tableau III, IV et V) pour différentes valeurs de x.

TABLEAU III

Sphère

$\frac{D}{\lambda}$	0,08	0,16	0,24	0,32	0,40	0,48	0,56	0,64	0,72
70-110	1,02	1,07	1,17	1,34	1,60	2,04	2,82	4,49	9
60-120	1,02	1,11	1,26	1,53	1,99	2,85	4,35	9,30	28
50-130	1,03	1,14	1,35	1,74	2,43	3,85	7,23	18,43	91
40-140	1,04	1,17	1,44	1,92	2,89	5,04	12-36	34-61	325
30-150	1,06	1,20	1,52	2,10	3,32	6,25	15,13	58,85	1485

TABLEAU IV

Bâtonnet

$\frac{L}{\lambda}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
70-110	1,01	1,06	1,13	1,22	1,32	1,38	1,41	1,42	1,39	1,37
60-120	1,02	1,10	1,19	1,32	1,46	1,60	1,67	1,68	1,67	1,66
50-130	1,02	1,11	1,25	1,45	1,66	1,85	1,96	2,00	2,03	2,03
40-140	1,03	1,13	1,30	1,55	1,83	2,27	2,38	2,38	2,48	2,54
30-150	1,03	1,15	1,36	1,65	2,03	2,30	2,50	2,76	2,93	3,10

Tableau V
Peloton

$\frac{R}{\lambda}$	0,08	0,16	0,24	0,32	0,40	0,48	0,56	0,64	0,72	0,80	1
70-110	1,02	1,07	1,16	1,28	1,40	1,52	1,63	1,71	1,77	1,84	1,91
60-120	1,02	1,11	1,25	1,42	1,64	1,85	2,05	2,23	2,38	2,50	2,69
50-130	1,03	1,14	1,33	1,58	1,89	2,23	2,56	2,86	3,17	3,39	3,81
40-140	1,04	1,17	1,40	1,73	2,15	2,62	3,11	3,61	4,10	4,53	5,45
30-150	1,06	1,20	1,47	1,86	2,37	2,99	3,67	4,41	4,85	6,12	7,64

Pour tenir compte d'une interaction possible des molécules entre elles aux concentrations élevées, on fait des mesures à plusieurs concentrations et on extrapole à dilution infinie.

Deux cas peuvent se présenter :

Ou bien on est certain que la molécule présente l'une des cinq formes a, b, c, d, e, mentionnées ci-dessus. On peut alors se borner, pour déterminer la dimension, à mesurer le rapport de dissymétrie pour une seule paire d'angle en se reportant à la formule correspondante.

Ou bien, et c'est le cas le plus général, on ne connaît pas la forme de la particule. On peut, comme dans le premier cas, se limiter à la mesure du coefficient q pour une seule paire d'angles, ainsi que l'a fait Doty [18], en s'aidant d'autres données physico-chimiques pour déterminer la forme s'il y a ambiguïté. Il nous a paru préférable d'opérer à plusieurs paires d'angles ; les valeurs expérimentales pour les différentes paires doivent conduire à une même dimension, c'est-à-dire se situer, sur la famille de courbes correspondant à la forme de la particule, sur une même parallèle à l'axe des ordonnées. On cherche si l'une des quatre familles de courbes satisfait à cette condition. Dans l'affirmative on détermine ainsi à la fois la forme et la dimension de la particule. On constate que les points expérimentaux ne s'alignent jamais parfaitement sur cette parallèle : les valeurs de x déduites des coefficients de dissymétrie ont tendance à augmenter pour les angles les plus éloignés de la normale. Ce fait tient à ce que la présence des impuretés ou agglomérats augmente considérablement la valeur du coefficient de dissymétrie et que leur influence se fait d'autant plus sentir que θ est petit. Aussi, bien que notre appareil nous permît de travailler aux paires d'angles 100°-80°, 110°-70°, 120°-60°, 130°-50°, 140°-40°, 150°-30°, nous n'avons généralement pas tenu compte des deux dernières valeurs.

La précision est d'autant meilleure qu'on est dans une région où les courbes d'une même famille s'écartent davantage. On peut, dans une certaine limite choisir cette région en utilisant comme lumière incidente une longueur d'onde convenable puisque l'abscisse x est fonction de la longueur d'onde.

Les formules précédentes ne sont en principe plus applicables lorsque les résonateurs élémentaires ne peuvent plus être considérés comme isotropes. Dans le cas de la molécule en forme de bâtonnet, Horn, Benoit et Oster [40] ont pu établir des formules donnant les différentes composantes V_v, H_v, V_h, H_h de l'intensité diffusée lorsqu'on suppose que les résonateurs élémentaires possèdent deux polarisabilités principales différentes, g et g', dans le sens du bâtonnet et dans une direction perpendiculaire. Nous ne donnerons pas ces formules qui sont compliquées ; elles s'expriment en fonction de : $\delta = \frac{g - g'}{g + 2\,g'}$. Théoriquement, la connaissance de ρ_v et de I permettrait de calculer δ et x. En fait, les calculs sont inextricables. Ils présentent toutefois l'intérêt de montrer que si δ n'est pas nul, le rapport de dissymétrie est considérablement affecté. Pour la paire d'angles 145°-35°, pour $\delta = -0,2$, $(g' = 2\,g)$ le rapport de dissymétrie est augmenté de 25 % et pour $\delta = 0,5$, $\left(g' = \frac{g}{4}\right)$ diminué de plus de 70%.

Cette remarque nous montre l'extrême prudence dont il faut faire preuve dans l'estimation des dimensions d'une particule pour laquelle on observe une dépolarisation attribuable à l'anisotropie de la particule.

On peut se demander dans quelle mesure les formules ci-dessus sont applicables lorsque la valeur de l'indice relatif s'écarte de l'unité. En effet, pour les protéines, l'indice n est voisin de 1,5 d'après Putzeys et Brosteaux [59], celui n_0 des solutions salines dans lesquelles elles sont dissoutes est 1,34 ; l'indice relatif n/n_0 est donc égal à 1,2. Or Kastler [42] a montré que, d'après la théorie de Mie [53], le rapport de dissymétrie variait peu avec l'indice relatif dans le cas des particules sphériques. Il ne paraît pas téméraire de supposer qu'il en est de même dans le cas général. Il subsiste cependant une hésitation sur la valeur λ' à donner à la longueur d'onde pour le calcul de x $\left(\frac{\lambda}{n} \text{ ou } \frac{\lambda}{n_0}\right)$.

Nous avons appliqué cette méthode, dite parfois de la « diffusion angulaire », à la détermination de la forme et au calcul de la dimension de quelques particules.

a) *Virus de la pneumopathie du cobaye* [28] en solution aqueuse à pH 7,6. (Ce virus a été préparé par H. Desaulles (service de M. Lépine), à l'Institut Pasteur) [17 bis].

Les valeurs des coefficients de dissymétrie des solutions en fonction de la concentration à plusieurs paires d'angles sont portées dans le tableau suivant :

TABLEAU VI

C = 0,065 %	110-70°	120-60°	130-50°	140-40°	150-30°
C	2,2	3,1	4,5	7,1	10,9
C/2	2,1	3,1	4,5	6,9	11,8
C/4	2	2,9	4,4	7,2	10,7
C/8	2,1	3,1	4,6	8,1	13,5
C/16	2	2,9	3,6	6,8	9,7

On constate qu'aux erreurs d'expérience près, et en tenant compte de l'incertitude des résultats obtenus aux faibles concentrations et aux paires d'angles extrêmes, ces coefficients sont indépendants de la concentration. En portant les valeurs moyennes sur les courbes tracées à l'aide des tableaux (III, IV, V), on constate qu'elles se placent sur les courbes des sphères en des points d'abscisse $\frac{2\,R}{\lambda'} = 0{,}5$ (*). Nous en concluons donc qu'il s'agit d'une sphère de diamètre moyen D = 1.600 Å.

L'étude faite au microscope électronique a confirmé que la solution était monodispersée et qu'il s'agissait bien de particules sphériques (fig. 3) (**) de diamètre un peu inférieur à celui que nous avons obtenu, mais en bon accord cependant avec nos résultats.

Comme nous l'avons vu dans le tableau I l'intensité à 90° n'est proportionnelle à la concentration que pour des valeurs de celle-ci inférieures à c_0 = 0,015 %.

b) *Virus de la mosaïque du tabac.*

Plusieurs auteurs, parmi lesquels OSTER, DOTY et ZIMM ([56]) ont étudié par cette méthode les solutions de virus de la mosaïque du tabac ; en extrapolant à dilution infinie les valeurs expérimentales du coefficient de dissymétrie pour 45°-135°, ils trouvent pour des solutions aqueuses et tamponnées, avec et sans chlorure de sodium, une même valeur qui correspond à un bâtonnet de 2.700 Å. D'après les mesures les plus récentes faites sur les photographies obtenues au microscope électronique, leur longueur serait de 2.980 Å ([78]).

Nous avons repris cette étude sur deux échantillons de provenances différentes (*).

Le premier échantillon a été étudié en solutions aqueuses à des concentrations variant de 0,3 % à 0,02 %. Chaque solution était préparée en diluant la précédente ; les solutions les plus diluées étaient donc âgées d'au moins deux heures, compte tenu de la durée de chaque mesure. Pour les solutions dont les concentrations étaient inférieures à 0,075 %, le coefficient de dissymétrie aux angles extrêmes augmentait considérablement (voir fig. 4). L'extrapolation dans ce cas ne donnait des valeurs admissibles qu'en se limitant aux concentrations supérieures à 0,075 %. Les résultats obtenus correspondent alors à $\frac{L}{\lambda'} = 0{,}7$, ce qui conduit, en prenant $\lambda = 5.460$ Å, à L = 2.800 Å.

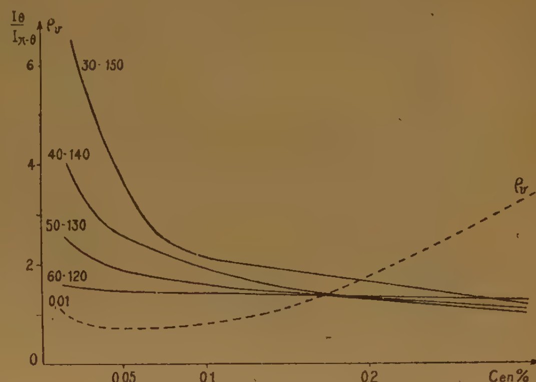


Fig. 4.

Les solutions du *deuxième échantillon* étaient beaucoup plus diluées (0,01 à 0,005 %). Si nous opérions de la même façon que précédemment nous observions à ces dilutions, dans les mêmes conditions, des valeurs constamment croissantes du coefficient de dissymétrie qui rendaient toute extrapolation impossible. Mais si nous prenions la précaution de préparer les solutions à partir de la solution mère au moment même de la mesure, les valeurs des coefficients de dissymétrie, pour des solutions dans l'eau distillée et dans un tampon phosphate (pH 6,8) à des concentrations de 0,001 à 0,005 %, étaient constantes aux erreurs d'expérience près et donnaient pour $\frac{L}{\lambda'}$ la valeur 0,7 d'où L = 2.800 Å.

(*) La lumière excitatrice que nous avons utilisée n'était pas monochromatique, mais composée des radiations 4.047 Å et 4.358 Å. Nous avons adopté pour λ la valeur 4.200 Å, soit pour λ' la longueur d'onde dans le milieu d'indice $n = 1{,}33$, la valeur 3.150 Å.

(**) Cette photographie ainsi que celle de la figure 3, a été faite par M. GIUNTINI (Laboratoire de Microscopie Electronique, Institut Pasteur).

(*) L'un de ces échantillons avait été préparé par J. GRÉGOIRE à l'Institut de biologie physico-chimique, l'autre fourni par M. SCHWARTZ, directeur du Service d'Exploitation Industriel des Tabacs et Allumettes. Nous adressons à tous deux nos remerciements.

Une étude parallèle du facteur de dépolarisation, en lumière naturelle et en lumière verticale, montre également des anomalies avec les solutions diluées. Sur le premier échantillon les courbes ρ_u et ρ_v, en fonction de la concentration, présentent un minimum $\rho_u = 0{,}002$ et $\rho_v = 0{,}0075$ pour $c = 0{,}075$ % et remontent pour les concentrations plus faibles. Avec le deuxième échantillon, les solutions étant plus diluées, nous avons tenu compte de la dépolarisation de l'intensité lumineuse diffusée par le solvant. Le facteur de dépolarisation du corps dissous $(\rho_d)_u$ augmente avec la dilution ; sa valeur est égale à 0,05 pour une concentration de 0,002 % et 0,068 pour des solutions cinq fois moins concentrées. $(\rho_d)_v$ à ces dilutions n'était pas mesurable, en raison de la valeur très faible de I_v pour la solution et pour le solvant.

Aux grandes dilutions les coefficients de dissymétrie deviennent très supérieures aux valeurs que peuvent donner des bâtonnets (voir tableau IV). Leur variation, ainsi que celle du facteur de dépolarisation, avec la dilution, conduit à penser qu'on est en présence d'une modification de structure des molécules. Le sens de variation du facteur de dépolarisation indique un accroissement de l'excentricité. On est donc fondé à conclure à la formation de chaînes formées de molécules agrégées. Cette interprétation a été confirmée par la photographie au microscope électronique (fig. 5) d'une solution de concentration $c = 0{,}0005$ % (grossissement 40.000) qui montre en effet qu'à côté de bâtonnets isolés, il existe des chaînes sinueuses formées de bâtonnets associés bout à bout.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux de Joly [41] qui a montré que les solutions de virus de la mosaïque du tabac étaient très instables et qu'il s'y formait des agrégats dont la constitution dépend en particulier du temps de vieillissement des solutions et de leur dilution. Il faut remarquer d'autre part que les résonateurs élémentaires peuvent ne pas être isotropes ; la formule correcte à leur appliquer serait alors celle de Horn, Benoit et Oster [40] que nous avons signalée plus haut.

c) Acide polyacrylique [29].

L'acide polyacrylique est une macromolécule filiforme $\left[-CH-(CH_2)_n-\right]$ avec COOH sur CH, soit $\left[\begin{array}{c}-CH-(CH_2)_n-\\ |\\ COOH\end{array}\right]$. La méthode de diffusion angulaire nous a permis [31] de montrer que la forme des molécules en solution varie avec le degré d'ionisation conformément aux prévisions théoriques de Kuhn [46] et Hermans [36].

1°) *non ionisé* (en solution dans l'acide chlorhydrique 1,15 N).

Le coefficient de dissymétrie est indépendant de la concentration entre 8 et 2 % ainsi que le montre le tableau ci-dessous. Les mesures n'ont pu être faites pour des concentrations plus faibles.

Tableau VII

c %	110-70°	120-60°	130-50°	140-40°
8,79	1,23	1,21	1,20	1,23
4,09	1,20	1,28	1,44	1,58
3,07	1,20	1,32	1,41	1,58
2,03	1,23	1,32	1,38	1,59

En se reportant aux tableaux (III, IV, V) on voit qu'on peut avoir affaire, soit à une pelote compacte dont la distance des extrémités L est égale à 910 Å, soit à une sphère de diamètre D égale à 840 Å, les rapports de dissymétrie correspondants à ces deux formes étant très voisins pour ces dimensions. Si on attribuait à la molécule la forme d'un bâtonnet on obtiendrait des dimensions incompatibles avec les résultats des mesures de viscosité.

On constate, d'autre part, que le facteur de dépolarisation est constant et égal à 0,037, quelle que soit la concentration.

2°) *faiblement ionisé* (en solution aqueuse).

Les coefficients de dissymétrie augmentent avec la dilution, ce qui ne permet pas d'extrapoler à dilution infinie, mais leur valeur se rapproche de celle que donne la théorie pour une pelote. Le facteur de dépolarisation ρ_v devient égal à 0,016.

3°) *fortement ionisé* (sous forme de sel de sodium).

Pour des concentrations de 3 à 5 % les coefficients de dissymétrie deviennent supérieurs à ceux qui sont susceptibles de correspondre au bâtonnet ou à la pelote. En outre, le facteur de dépolarisation ($\rho_v = 0{,}044$) a une valeur environ dix fois plus élevée que pour l'acide non ionisé. Ces modifications concomitantes, rapprochées des résultats obtenus pour le virus de la mosaïque du tabac, permettent de supposer qu'il s'agit d'une chaîne sinueuse (pelote déroulée).

D'autre part, l'intensité diffusée à 90° est environ cinquante fois plus petite que celle diffusée par l'acide non ionisé à même concentration. Pour des solutions très concentrées (8 %) elle devient de l'ordre de celle du solvant. Ces deux faits, intensités très faibles et valeurs élevées du coefficient de dissymétrie, suggèrent l'hypothèse d'une organisation entre les molécules de polyacrylate déroulées et quasi-organisées par suite de fortes actions électrostatiques.

Fig. 3.

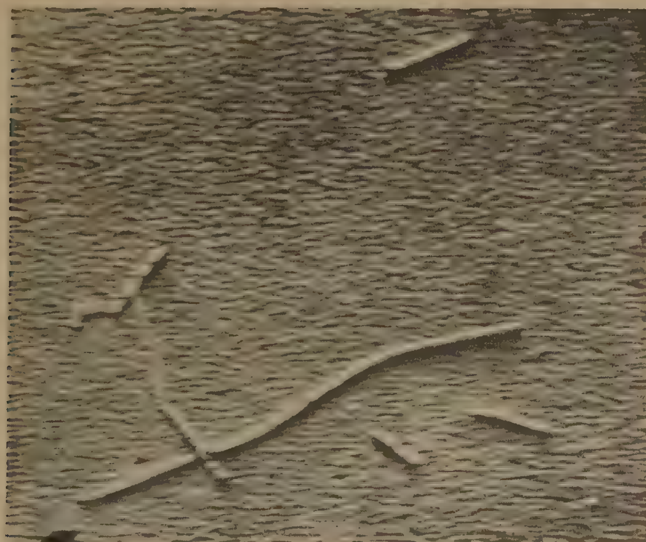


Fig. 5.

***

On peut donc suivre le changement de forme des molécules en fonction de l'ionisation : en solution acide les molécules sont fortement pelotonnées ; elles se déroulent par addition d'une certaine quantité de base et sont fortement étirées en même temps qu'elles présentent un certain degré d'ionisation. Des faits analogues ont été observés par KATCHALSKY et EISENBERG ([43]) dans leur étude de l'acide polyméthacrylique par la lumière diffusée. Ils ont en outre apporté, par des mesures de viscosité, la confirmation de l'hypothèse d'une pelote se déroulant par ionisation.

2) Méthode de transmission.

Nous avons vu que par suite de la nécessité de composer les ondes diffusées par les différents points de la particule, l'intensité diffusée dans toutes les directions (sauf pour $\theta = 0$) est moindre que si l'on pouvait se borner à les ajouter simplement (ainsi qu'on le fait pour les petites particules). Il en résulte que l'absorption conservative n'est plus proportionnelle au volume. Si on peut établir une relation entre l'absorption et la dimension on aura un procédé de mesure de la taille de molécules qui demandera seulement l'emploi d'un spectrophotomètre, appareil d'usage courant dans la plupart des laboratoires.

Les calculs relatifs à cette méthode ont été faits par DOTY et STEINER ([21]) dans le cas d'*une lumière incidente naturelle*.

S'il n'y avait pas d'interférences entre les ondes émises par les résonateurs, l'intensité totale diffusée dans toutes les directions serait :

$$\tau_0 = \frac{Io^0 \pi r^2}{I_0 \mathcal{V}} \int_0^{\pi} (1 + \cos^2 \theta) \sin \theta \, d\theta$$

où I_0 est l'intensité incidente, et Io^0 l'intensité diffusée pour $\theta = 0°$, $\mathcal{V}$ le volume diffusant et r la distance d'observation.

Par suite des interférences, l'intensité totale diffusée sera :

$$\tau = \frac{Io^0 \pi r^2}{I_0 \mathcal{V}} \int_0^{\pi} P(\theta) \, (1 + \cos^2 \theta) \sin \theta \, d\theta$$

où P (θ) est le facteur défini page 485.

On a donc la relation :

$$(4) \qquad \tau = \tau_0 \, Q = \frac{8}{3} \pi \, I_0 \, r^2 \, Q$$

avec : $\quad Q = \frac{3}{8} \int P(\theta) \, (1 + \cos^2 \theta) \sin \theta \, d\theta$

On appelle Q le « facteur de dissipation », par analogie avec le facteur de dissymétrie de la particule. Dans le cas d'une pelote polydisperse, on a :

$$(5) \qquad Q = \frac{3}{2} \left[\frac{A^2 + 2A + 2}{A^3} \, \text{Log} \, (1 + A) - \frac{2 + A}{A^2} \right]$$

avec : $\quad A = \frac{4}{3 \pi^2} \left(\frac{R}{\lambda'} \right)^2$

Pour une pelote monodisperse, une sphère ou un bâtonnet, le calcul est très laborieux ; l'intégration a été faite graphiquement (voir fig. *op. cit.*, 21) ; elle n'a pas été faite pour le disque.

Si l'on admet que Io^0 qui est inversement proportionnel à la quatrième puissance de la longueur d'onde varie très peu avec l'indice du solvant et celui de la solution, on obtient en prenant la dérivée logarithmique de l'expression (4) :

$$(6) \qquad -\frac{d \, \text{Log} \, \tau}{d \, \text{Log} \, \lambda} = 4 - \frac{d \, \text{Log} \, Q}{d \, \text{Log} \, \lambda} = 4 - \beta$$

L'absorption conservative n'est plus inversement proportionnelle à λ^4, mais à $\lambda^{4-\beta}$.

Pour une forme déterminée, β ne dépend que de la quantité $\frac{D}{\lambda}$, donc de D *pour une longueur d'onde donnée.* On peut calculer les courbes donnant β en fonction de $\frac{D}{\lambda}$.

La mesure de la variation d'absorption, τ, entre deux longueurs d'onde voisines permet de calculer la valeur expérimentale de β ; on porte alors cette valeur sur la courbe théorique construite à partir de la formule (6) et on détermine ainsi la valeur de $\frac{D}{\lambda}$.

Mais BARDWELL et SIVERTZ ([1]) ont constaté expérimentalement d'une façon très nette, sur des particules de latex considérées comme des sphères de diamètre égal à 940 Å, que β était constant non pas pour une même valeur du rapport $\frac{D}{\lambda}$, mais pour une même valeur de la dimension absolue D, *quelle que soit la longueur d'onde.* Ils ont construit expérimentalement les courbes Log τ en fonction de Log λ pour des longueurs d'onde variant de 2.000 à 10.000 Å, à différentes concentrations ; ce sont des droites dont la pente $\frac{d \, \text{Log} \left(\text{Log} \frac{I}{I_0} \right)}{d \, \text{Log} \, \lambda}$ est égale à 3,45 pour des valeurs de la densité optique inférieures à 1,2. Il apparaît donc qu'il n'est pas légitime de considérer comme négligeable la variation d'indice en fonction de la longueur d'onde, mais qu'il est nécessaire d'introduire dans l'équation (6) un terme en $d \, \text{Log} \, f(n)$ qui en tienne compte. $f(n)$ est une fonction de n donc de λ, qui dépend de l'expression adoptée pour la turbidité (I, 30) ou (I, 64).

On doit alors écrire :

$$(7) \quad -\frac{d \operatorname{Log} \tau}{d \operatorname{Log} \lambda} = 4 - \frac{d \operatorname{Log} Q}{d \operatorname{Log} \lambda} - \frac{d \operatorname{Log} f(u)}{d \operatorname{Log} \lambda} = 4 - \beta'$$

β' peut n'être pas uniquement fonction de $\frac{D}{\lambda}$.

HELLER, KLEVENS et OPPENHEIMER ([34]) ont employé cette méthode de transmission pour mesurer le diamètre de particules sphériques après avoir établi empiriquement la courbe 4-β en fonction du diamètre D pour une valeur déterminée de l'indice relatif $\frac{n}{n_0}$.

Il est nécessaire avec cette méthode de s'assurer que la solution ne présente pas d'absorption propre pour les longueurs d'onde utilisées. HELLER et VASSY ([25]) ont fait remarquer à cet égard que si l'on exprime l'absorption sous la forme $A = k\,\lambda^{-n}$ on constate que :

pour une absorption vraie, n peut varier de 0 à $\pm\infty$ et change rapidement avec la longueur d'onde ;

pour une absorption conservative, n varie de 0 à 4 et ne change pratiquement pas avec la longueur d'onde.

Cette différence de comportement dans la variation de n avec la longueur d'onde est un moyen de distinguer l'absorption vraie de l'absorption conservative.

3) Particules sphériques d'indice et de taille quelconque.

Une étude très complète et rigoureuse de ce cas a été faite par MIE ([53]). Un exposé abrégé en a été fait par KASTLER ([42]). La méthode qui consiste à appliquer les équations de MAXWELL à la particule est parfaitement rigoureuse, mais les calculs qui doivent être faits pour chaque valeur de l'indice et du diamètre sont assez compliqués. On trouve des tableaux facilitant ces calculs pour un certain nombre de cas particuliers dans les publications de MIE ([53]), BLUMER ([4]), SHOULEJKINE ([69]) et surtout LOWAN ([51]).

La méthode a été appliquée le plus souvent à un domaine de dimensions supérieures à celles que nous considérons ici. Les sols de soufre ont été étudiés par KASTLER et HODOUL ([39]), et surtout par LA MER ([48]) et ses collaborateurs qui ont fait également de nombreux travaux sur les aérosols ([68]). Nous avons fait nous-mêmes une série d'expériences sur des suspensions de gomme gutte ([27]), formées de particules dont les dimensions étaient inférieures à 0,3 μ ; les résultats obtenus ont montré qu'il y avait un très bon accord entre la théorie et l'expérience.

Lorsque les particules sont assez petites pour que $x = \frac{2\pi R}{\lambda}$ soit inférieur à 1, c'est-à-dire pour des molécules dont le diamètre est inférieur ou égal à 1.000 Å environ, les formules se simplifient et l'on peut écrire :

$$(I'51) \quad V_v = \frac{\lambda^2}{16\pi^2 r^2}(n'^2 - 1)^2 x^6 \left[\frac{2}{n'^2 + 2} - \frac{x^2}{15} \frac{n'^2 + 4}{n'^2 + \frac{3}{2}} \cos \theta \right]^2$$

$$(I,52) \quad H_h = \frac{\lambda^2}{16\pi^2 r^2}(n'^2 - 1)^2 x^6 \left[\frac{2}{n'^2 - 1} \cos \theta - \frac{x_2}{n'^2 + \frac{3}{2}} \cos 2\theta - \frac{x^2}{15} \right]^2$$

Pour les très petites particules, inférieures à $\frac{\lambda}{20}$, $[\rho_u]_{90^\circ} = 0$. Pour les particules comprises entre $\frac{\lambda}{20}$ et $\frac{\lambda}{2\pi}$ on aurait pu songer à déduire x de la valeur $[\rho_u]_{90^\circ}$ qui est ici égale à $\frac{H_h}{V_v}$, mais le calcul montre que le facteur de dépolarisation dans ce cas est de l'ordre de 10^{-4}, ce qui pratiquement n'est pas mesurable.

Les mesures que nous avons faites sur les solutions de virus de la pneumopathie du cobaye nous ont montré qu'à 90° le facteur de dépolarisation qui varie linéairement avec la concentration tend pratiquement vers zéro à dilution infinie, ce qui prouve que la particule est bien sphérique si l'on se réfère à la théorie de GANS ([26]).

Cependant il y a peu de molécules de virus, de protéines et de polymères que l'on puisse tenir pour parfaitement sphériques et auxquelles par conséquent la théorie soit susceptible de s'appliquer.

4) Particules assimilées à un essaim de molécules.

Cette théorie suppose que la molécule est assez petite pour qu'on puisse négliger le carré des distances internes, ce qui limite son champ d'application aux particules n'excédant guère $\frac{\lambda}{20}$. On n'ob-

tient de formule pratiquement utilisable que dans le cas de particules en forme de bâtonnet ou de disque éclairées en lumière polarisée horizontalement. On a*:

pour le bâtonnet :

$$(1,57) \qquad [\rho_h]_{90^0} = \frac{21 - 8\pi^2 \frac{L}{\lambda}}{21 - 10\pi^2 \frac{L}{\lambda}}$$

pour le disque :

$$(1,58) \qquad [\rho_h]_{90^0} = \frac{7 - 18\pi^2 \left(\frac{R}{\lambda}\right)^2}{7 - 19\pi^2 \left(\frac{R}{\lambda}\right)^2}$$

La mesure de $[\rho_h]_{90^0}$ permet alors de déterminer la longueur ou le diamètre suivant le cas.

On constate que $[\rho_h]_{90^0}$ devrait être supérieur à l'unité, mais on ne l'a jamais vérifié sur des particules de cette dimension en forme de bâtonnets. Nos propres mesures sur des sols d'argent dont les particules sont présumées être des paillettes ayant mêmes éléments de symétrie que des disques, ont donné dans le cas des particules les plus petites, des valeurs de ρ_h égales à l'unité (voir fig. 2). Or dans le cas des particules isotropes où la valeur théorique de $[\rho_h]_{90^0}$ est égale à 1, les valeurs expérimentales sont presque toujours inférieures à l'unité.

II. APPLICATION DES THÉORIES RELATIVES A UN ENSEMBLE DE PARTICULES

Considérons dans un certain volume un ensemble de particules identiques, peu nombreuses, réparties au hasard et supposées indépendantes. On peut admettre, et c'est ce que nous avons fait jusqu'ici, que l'intensité totale diffusée par l'ensemble est la somme des intensités diffusées par chacune d'elles. Mais si cet ensemble est suffisamment dense et si les particules sont immobiles et régulièrement disposées, comme les molécules d'un cristal parfait au zéro absolu, l'intensité diffusée est nulle. En effet, on peut toujours associer les particules deux à deux de telle manière que les ondes lumineuses que diffusent ces deux particules soient d'égale amplitude et en opposition de phase. Par conséquent l'intensité totale est nulle.

Mais les particules d'un fluide ou d'un mélange ne sont jamais distribuées régulièrement. Dans un petit élément de volume le nombre des particules varient d'un instant à l'autre ; il apparaît ainsi des fluctuations que nous appelerons *fluctuations en densité* lorsqu'il s'agit de molécules d'un corps liquide pur ou, par extension, d'un solvant, et *fluctuations en concentration* lorsqu'il s'agit des molécules d'un corps en solution. La formule qui donne l'intensité diffusée par une *solution* comprend alors deux termes : l'un dû aux fluctuations en densité, l'autre aux fluctuations en concentration.

On admet que les fluctuations en densité du solvant dans la solution sont les mêmes que celles du solvant pur. On considère alors qu'on tient suffisamment compte de ces fluctuations en retranchant l'intensité diffusée par le solvant pur de l'intensité diffusée par la solution : le second terme de la formule représente la diffusion dû au corps dissous. On peut montrer que ce terme est *fonction du poids moléculaire du soluté.*

La théorie, établie initialement par SMOLUKOWSKY (70) et EINSTEIN (24)*, a été développée par ROCARD (65) et surtout par DEBYE (13). Ce dernier a montré le parti qu'on pouvait en tirer pour la détermination du poids moléculaire d'un corps dissous. Cette théorie repose sur la double hypothèse suivante :

1° on peut décomposer le milieu diffusant en éléments de volume assez petits pour que toutes les molécules que chacun renferme vibrent en concordance de phase ;

2° on suppose que chacun de ces éléments de volume contient un nombre de molécules suffisant pour qu'on puisse leur appliquer des procédés de calcul statistique.

De plus, il faut admettre que les fluctuations en concentration dans chaque élément sont indépendantes des fluctuations dans les éléments voisins.

Ces conditions étant supposées remplies, on montre qu'il y a entre la turbidité et la pression osmotique la relation suivante :

$$(8) \quad H\frac{c}{\tau} = \frac{\partial}{\partial c}\left(\frac{P}{RT}\right), \text{ avec } H = \frac{32}{3}\frac{\pi^3}{\lambda^4}\xi^2\frac{n^2}{N}\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2$$

ξ est un facteur introduit pour tenir compte du champ de polarisation. Suivant les différents auteurs sa valeur varie entre $\frac{n^2+2}{3}$ et 1 (**). On la prend généralement égale à l'unité.

(*) Par suite d'une erreur matérielle, la formule 58, donnée dans l'article I est incorrecte.

(*) ROCARD a montré que ces éléments de volume étaient des tranches planes dont l'épaisseur ne devait pas excéder 7 Å.

(**) Le champ de polarisation affecte l'amplitude de l'onde diffusée par suite de la modification du moment électrique P de l'élément de volume qu'il entraîne.

D'après MAXWELL, on a : $P = \frac{n^2 - 1}{4\pi}$. Mais cette expression néglige précisément le champ de polarisation. .../...

D'après la loi de VAN T'HOFF on a :

$$PM = RT$$

où M est la masse moléculaire du corps dissous.

On peut donc en déduire :

$$(9) \qquad M = H \frac{c}{\tau}$$

On applique fréquemment cette relation à des molécules qui ne sont pas « très petites » et qui, par conséquent, ne satisfont pas en réalité aux conditions énoncées ci-dessus. Pour ces molécules la pression osmotique n'obéit plus à la loi de VAN T'HOFF, elle est liée à la masse moléculaire par la relation :

$$\frac{P}{RT} = \frac{c}{M} + Bc^2$$

d'où : $$(I,\ 69) \quad \frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{M} + 2\ Bc.$$

ZIMM ([81]) aboutit à la même formule par une autre voie que KUNST ([47]) a exposée en détail pour les polymères en forme de pelote. Ce nouveau raisonnement suppose les mêmes conditions restrictives que précédemment.

Pratiquement on trace la courbe expérimentale $\frac{c}{\tau}$ en fonction de c et on extrapole à dilution infinie; l'intersection de la courbe ainsi obtenue avec l'axe des ordonnées donne $\frac{1}{M}$. (Voir fig. 6).

En fait, on ne mesure pas directement la turbidité. On peut mesurer, soit l'intensité diffusée suivant la normale au faisceau incident, soit la lumière transmise par la solution en dehors de toute absorption vraie.

Quand on calcule l'influence du champ de polarisation par l'artifice de la sphère de LORENTZ, on trouve pour le moment électrique :

$$P = \frac{3}{4\pi} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

Si on veut utiliser cette expression, il faut remarquer, avec ROCARD ([65]), que n ne désigne pas la même chose au numérateur et dénominateur. Au numérateur, c'est bien l'indice du milieu dans l'élément de volume que l'on considère et cet indice subit des fluctuations avec la concentration. Au dénominateur, n est l'indice moyen n de la solution qui entoure l'élément de volume et, par définition, ne présente pas de fluctuations.

Il faut cependant remarquer que le calcul du champ moléculaire au moyen de la sphère de LORENTZ présente un certain arbitraire. Si PUTZEYS et BROSTEAUX ([61]) ont constaté que la formule de LORENTZ-LORENZ s'appliquait correctement à des solutions d'amandine et d'hémocyanine, CARR et ZIMM ([10]) n'en ont pas obtenu une bonne confirmation avec le benzène et le tétrachlorure de carbone. D'après eux, on aurait peut-être une meilleure approximation avec la formule de GLADSTONE $P = \frac{n - 1}{d}$, ou celle de EGKMANN, $P = \frac{n^2 - 1}{n - 0{,}4}$.

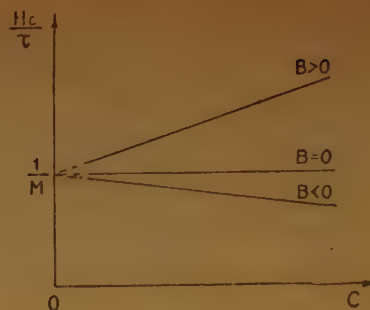


Fig. 6.

1) **Méthode de l'intensité diffusée.**

D'après la définition même de la turbidité :

$$-\frac{di}{dx} = \tau\, i$$

où $-\frac{di}{dx}$ est le flux $\mathcal{F}$ diffusé par un *cube unité.* Ce flux, d'après (I, 30) est donné, lorsque la *lumière incidente est naturelle,* par l'expression :

$$\mathcal{F} = \frac{8}{3} \pi\, i_{90^\circ} \frac{2 + \rho_u}{1 + \rho_u}$$

où i_{90° est l'intensité diffusée dans la direction $\theta = 90^\circ$ à une distance d'observation égale à l'unité et ρ_u le facteur de dépolarisation. On a donc :

$$(10) \quad \tau = \frac{8\pi}{3} \frac{i_{90^\circ}}{i_0} \frac{2 + \rho_u}{1 + \rho_u} = \frac{8\pi}{3} \mathcal{R} \frac{2 + \rho_u}{1 + \rho_u}$$

Quand on suppose les particules isotropes $\rho_u = 0$.

$$(11) \quad \tau = \frac{16\pi}{3} \frac{i_{90^\circ}}{i_0} = \frac{16\pi}{3} \mathcal{R}$$

Il est très difficile de mesurer directement $\mathcal{R}$. On compare donc le pouvoir diffusant des solutions à celui d'un corps étalon de poids moléculaire connu (saccharose ([31]), polystyrène de petites dimensions ([3]) dont on a vérifié la symétrie, ou à un corps dont le rapport de RAYLEIGH est considéré comme bien déterminé, tel que le sulfure de carbone et surtout le benzène. On utilise dans ce second cas la formule (10).

Si on choisit un étalon de poids moléculaire dont la solution a même indice que les solutions à étudier et qui présente un diagramme de diffusion symétrique, le poids moléculaire, d'après les formules (9) et (11), est donné par la relation :

$$(12) \quad \frac{M}{M_{\text{étalon}}} = \left(\frac{i}{i_{\text{étalon}}}\right)_{90^\circ}$$

On est ainsi ramené en réalité au principe de la méthode de PUTZEYS (page 482).

Mais lorsqu'on utilise un étalon de *rapport de Rayleigh* $\mathcal{R}_e$ *connu*, on effectue en réalité une mesure indirecte de l'intensité incidente i_0 par unité de surface. Si $(i_e)90^o$ est l'intensité diffusée par l'étalon et $(i_d)90^o$ l'intensité diffusée par le corps dissous, on a :

$$i_0 = \left(\frac{i_e}{\mathcal{R}_e}\right)_{90}$$

et :

$$(13) \qquad \tau_d = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{i_d}{i_e}\right)_{90^o} \mathcal{R}_e \frac{2+\rho_u}{1+\rho_u}$$

Pour un volume $\mathcal{V}$ les intensités $(i_d)_{90^o}$ et $(i_e)_{90^o}$ deviennent $(I_d)_{90^o}$ et $(I_e)_{90^o}$. On peut remplacer le rapport $\left(\frac{i_d}{i_e}\right)_{90^o}$ par $\left(\frac{I_d}{I_e}\right)_{90^o}$ en supposant que l'éclairement, le volume diffusant et l'indice sont les mêmes pour le corps étalon et pour les solutions étudiées. S'il n'en est pas ainsi, on doit faire des corrections sur lesquelles nous avons l'intention de revenir et dont la plus importante peut atteindre la valeur n^2 ; ce qui est loin d'être négligeable lorsque le corps étalon a un indice très différent de celui des solutions étudiées.

De la formule (9) on tire :

$$(14) \quad M = \frac{N\,\lambda'^4\,\mathcal{R}_e}{2\pi^2\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2 n_0^2 \left(\frac{c}{I_d}\right)_0 I_e} \; \frac{2+\rho_u}{1+\rho_u}$$

où λ' est la longueur d'onde dans la solution, N le nombre d'Avogadro, n_0 l'indice de la solution, c la concentration en gr/cc, I_e et I_d les intensités diffusées par l'étalon et par la solution à 90°; $\left(\frac{c}{I}\right)_0$ étant la valeur de $\frac{c}{I}$ lorsqu'on extrapole à dilution infinie, ρ_u le facteur de dépolarisation de la solution.

En toute rigueur, le calcul précédent n'est applicable qu'à de *très petites particules* pour lesquelles le diagramme de diffusion est symétrique.

Dans le cas de *grosses particules*, le diagramme de diffusion est dissymétrique ; on ne peut donc plus appliquer la formule (14), mais on sait que pour $\theta = 0^o$ l'intensité diffusée par les grosses particules est la même que si le diagramme de diffusion était symétrique ; or dans ce cas, l'intensité diffusée est constante quel que soit l'angle d'observation lorsqu'on éclaire en lumière polarisée verticalement ; on peut donc dans la formule (14) remplacer $(I_d)_{90^o}$ par $(I_d)_{0^o}$. Toutefois l'intensité diffusée dans la direction $\theta = 0^o$ n'est pas directement mesurable. Deux cas peuvent alors se présenter :

a) Si la molécule appartient à l'un des modèles étudiés plus haut : sphère, bâtonnet, pelote ou disque, dont on a déterminé les dimensions par les méthodes indiquées, on peut calculer facilement, à partir des formules, l'intensité qui serait diffusée à 90° si le diagramme de diffusion était symétrique, ce qui revient à multiplier l'intensité I_d observée à 90° par le facteur P (θ).

b) Dans le cas le plus général on ne connaît pas la forme de la molécule ; on procède alors par extrapolation ([82]). La répartition de l'intensité diffusée étant également une fonction de la concentration, il est nécessaire de la mesurer pour plusieurs concentrations et d'extrapoler à dilution infinie. On fait ces mesures pour plusieurs valeurs de θ, de 30° à 150°. Pour des raisons de commodité, on trace les courbes $\frac{c}{I}$ en fonction de c pour chaque valeur de θ et on extrapole à $c = 0$, ce qui donne $\left(\frac{c}{I}\right)_{c=0}$. On trace ensuite la courbe $\left(\frac{c}{I}\right)_{c=0}$ en fonction de $\sin^2\frac{\theta}{2}$. Son intersection avec l'axe des ordonnées donne M à un facteur près. La courbe $\frac{c}{I}$ pour les faibles concentrations est une droite dont la pente, nous le verrons plus loin, est liée à la force ionique de la solution.

Lorsqu'on étudie des solutions de particules assez petites pour qu'on puisse admettre que le diagramme de diffusion est symétrique, il peut se trouver dans la solution des agrégats de ces petites particules, soit qu'ils aient été préexistants aux mesures, soit que l'étude de leur formation soit précisément le but du travail (2, 26[bis]). Le diagramme de diffusion, si les agrégats sont assez gros, présente alors une dissymétrie notable et on ne peut plus appliquer la formule de proportionnalité entre le poids moléculaire et l'intensité diffusée à 90°. Nous avons constaté avec Mme F. Labeyrie, que des solutions de lactoglobuline provenant d'une même préparation, et filtrées dans des conditions différentes présentaient des coefficients de dissymétrie différents, les valeurs de $(I/c)_{90^o}$ augmentant avec la dissymétrie. Toutefois il existe une dimension d'agrégats pour laquelle, l'effet de dissymétrie et celui de dimension se compensant, l'intensité à 90° est la même que celle de la petite particule initiale.

2) **Méthode de l'intensité transmise.**

On mesure le rapport $\frac{I}{I_0}$ de la lumière transmise à la lumière incidente pour diverses longueurs d'onde au moyen d'un spectrophotomètre, en ayant soin de vérifier qu'il n'y a pas d'absorption vraie pour ces longueurs d'onde. Les mesures d'absorption conservative se font successivement sur les solutions et sur le solvant de manière à pouvoir retrancher la turbidité du solvant.

Lorsqu'on a affaire à de grosses molécules qui ont un facteur de dissymétrie différent de 1, la turbidité observée est inférieure à celle que l'on aurait si les formules théoriques étaient applicables. On est donc amené à faire intervenir le facteur de correction Q défini par DOTY (voir p. 489).

DOTY et STEINER [21] ont fait un certain nombre de mesures parallèlement avec les deux méthodes sur des échantillons de polystyrène et sur le virus de la mosaïque du tabac. A notre avis, la concordance des résultats obtenus n'est pas très satisfaisante (fig. *op. cit.*).

Cette méthode facile à employer pourrait être intéressante pour étudier la turbidité dans un large domaine de longueurs d'onde et, en particulier, dans l'ultra-violet. Elle peut dans ce dernier cas présenter de réels avantages lorsqu'on a affaire à de petites particules. Mais elle n'est alors pratiquement utilisable que si les solutions étudiées ont une turbidité assez grande.

Il existe une autre méthode permettant de calculer la correction des diagrammes de diffusion dissymétriques. Ce procédé très ingénieux consiste à mesurer l'intensité diffusée à 90° plusieurs longueurs d'onde et à extrapoler $I = f(\lambda)$ en faisant tendre λ vers l'infini. Dans ce cas en effet, les dimensions de la particule par rapport à la longueur d'onde redeviennent assez petites pour que la formule théorique s'applique. OSTER [55] a utilisé ce procédé en portant τ en fonction de $\frac{1}{\lambda^4}$, tandis que WALL [76], s'appuyant sur une remarque de DEBYE, porte τ en fonction de $\frac{n^2_0}{\lambda^2}$; les courbes ainsi obtenues doivent être des droites.

La méthode de DEBYE a été utilisée par de nombreux auteurs pour déterminer le poids moléculaire de différents polymères de synthèse et de quelques protéines notamment la lactoglobuline [32], la sérum-albumine, [30, 23, 32], l'ovalbumine [32, 2], le lizozyme [32], l'énolase [6] des anticorps de lapin [9], et très récemment l'insuline [74], l'actine et la myosine [72] ; elle a même été appliquée à des particules plus petites comme le glycogène [70] et le silicate de sodium [17].

L'application de cette méthode nécessite la mesure absolue de la turbidité ; nous avons vu que cette mesure peut se faire soit par comparaison avec un étalon de poids moléculaire, soit directement ou, ce qui revient au même, par l'intermédiaire d'un corps dont la turbidité est bien déterminée tel que le benzène. Or la mesure d'une turbidité est extrêmement difficile parce que le rapport des intensités mesurées est de l'ordre de 10^{-6}. La valeur trouvée est en outre rendue incertaine car il est nécessaire de faire un certain nombre de corrections [10, 38] qui ont été fréquemment omises et sur lesquelles nous nous proposons de revenir ultérieurement. Il en résulte des divergences entre les différentes valeurs du rapport de RAYLEIGH du benzène pris comme étalon, qui varient suivant les auteurs de 30.10^{-6} [8] à 48.10^{-6} [10].

Malgré toutes ces possibilités d'erreurs, les valeurs publiées pour le poids moléculaire sont toujours en bon accord avec celles que l'on obtient par d'autres méthodes, notamment par l'osmométrie ou l'ultracentrifugation. Aussi cet accord, au moins pour quelques-uns des résultats, pourrait résulter d'une compensation d'erreurs. Il n'en est plus de même lorsque l'étalon choisi est un étalon de poids moléculaire d'indice peu différent de celui des solutions étudiées comme c'est le cas pour la plupart des polymères de synthèse ; on est alors ramené à l'emploi de la méthode comparative (p. 482).

Utilisée de cette façon la méthode de DEBYE ne semble pas présenter d'avantages sur celles de RAYLEIGH-GANS si l'on est à même de faire des mesures à faible concentration. Par contre, elle est particulièrement intéressante lorsqu'on veut étudier une interaction possible des molécules entre elles ou des molécules avec le solvant à diverses concentrations. En effet, si la courbe de l'intensité diffusée (à 90°) en fonction de la concentration, qui présente en général une allure parabolique, a pu être représentée par PUTZEYS [61] au moyen d'une formule empirique, les constantes qui figurent dans la formule sont sans signification physique ; la représentation graphique obtenue à partir de la formule de DEBYE (I, 69) est généralement une droite dont la pente 2 B est le double de la pente de la droite représentant la variation de la pression osmotique en fonction de la concentration. Ce coefficient B qui traduit l'écart à la loi de VAN T'HOFF pour les solutions de concentration finie, est connu sous le nom de « *second viriel* ».

Interprétation du second viriel.

Quand ce coefficient *B est nul*, c'est-à-dire pour les solutions qui suivent la loi de VAN T'HOFF, on peut dire, en première analyse, que toute molécule du corps dissous se comporte comme si elle était seule de son espèce dans le solvant et que la présence des autres molécules de la solution ne modifie en rien son comportement ; autrement dit, qu'il *n'y a pas d'interaction entre les molécules du corps dissous.*

Mais souvent B est différent de zéro : cela résulte du fait que la présence des autres molécules du soluté modifie le comportement de chacune d'elles. Une

valeur positive de B traduit une répulsion, une valeur négative une attraction.

α) Cette modification du comportement des molécules peut apparaître même si elles n'agissent pas à proprement parler les unes sur les autres et être simplement la conséquence de leur encombrement spatial. Une molécule déterminée ne peut occuper n'importe quel emplacement, par suite de la présence d'autres molécules. De plus, pour des macromolécules assymétriques, le volume réellement occupé en moyenne par chacune d'elles est supérieur au volume de la molécule par suite des rotations de ces molécules. On est ainsi amené à introduire la notion de « volume exclu ».

Le calcul de B a été fait par ZIMM [80] à l'aide des fonctions de répartition de MAC MILLAN et MAYER [52] pour des particules *non ionisées* dans les cas particuliers de molécules en forme de sphère, de bâtonnets et de chaînes flexibles en pelote.

Pour la sphère $B = \dfrac{16 \pi R^3 N}{3 M^2}$, où R est le rayon de la sphère.

Pour le bâtonnet $B = \dfrac{\pi N d L^2}{4 M^2}$, où d est le diamètre et L la longueur du bâtonnet.

Pour la chaîne, l'expression est plus compliquée et fait intervenir la chaleur de mélange.

D'après ces formules, on constate que, au volume spécifique près, B est inversement proportionnel à M et diminue lorsque M augmente. Les expériences de OUTER, CARR et ZIMM [57] d'une part, de KUNST [47] d'autre part, ont confirmé quantitativement cette variation. Ce résultat, qui paraît paradoxal à première vue, tient à ce que la concentration est exprimée en poids par unité de volume. Si on l'exprime en molarité, le coefficient de C devient $B_1 = B M$ et reste constant lorsque M varie ; ce qui importe essentiellement ce n'est pas la concentration en poids, mais le nombre de molécules dans un volume donné. Lorsque M tend vers une valeur très grande, pour un même poids par unité de volume le nombre de molécules diminue et tend vers l'unité ; à la limite, il n'y a plus de gêne mutuelle et B est nul.

Nous avons dit plus haut qu'une valeur de B nulle signifiait une absence d'interaction ; cela n'est pas tout à fait exact, particulièrement dans le cas des grosses molécules. En raison de leur encombrement ces molécules ont tendance à s'écarter les unes des autres. Si cette répulsion ne se manifeste pas (cas où $B = 0$) c'est qu'elle est compensée par une attraction mutuelle. La répulsion peut même être inférieure à cette attraction compensatrice et B est alors négatif. On ne peut plus utiliser les formules de ZIMM dont les calculs reposent sur un certain nombre d'hypothèses et ne sont de ce fait qu'approximatifs.

β) En général, une valeur non nulle de B provient de l'interaction des molécules les unes sur les autres. Il en résulte des changements dans leurs fluctuations en concentration et par suite dans l'intensité diffusée.

Dans le calcul de la turbidité, il est préférable d'introduire au lieu de la pression osmotique la notion plus générale d'énergie libre, et d'exprimer la turbidité en fonction de l'activité ou du potentiel chimique. Cette manière de raisonner est seule correcte lorsqu'on considère non plus un mélange binaire — un seul corps dissous dans un solvant — mais plusieurs corps dissous dans le même solvant.

Dans le cas d'un seul corps dissous dans un solvant, on a admis qu'on pouvait considérer indépendamment les fluctuations en densité et les fluctuations en concentration, ce qui revient à admettre que l'expression du carré moyen des fluctuations d'indice se réduit à une somme de « termes au carré » dont chacun n'est fonction que de grandeurs relatives à un constituant. Cette hypothèse n'est plus valable lorsqu'il y a interaction entre les corps en présence, les fluctuations n'étant plus indépendantes. Il apparaît alors des « termes en croix » où figurent les produits des grandeurs relatives à deux constituants différents. Ces termes en croix peuvent avoir une valeur notable, même lors qu'il s'agit de deux substances dont l'une est de petites dimensions par rapport à l'autre, s'il existe entre les deux une interaction thermodynamique énergique. Ce peut être le cas d'une protéine et d'un sel.

Le problème a été ainsi abordé par introduction du potentiel chimique ou de l'activité pour les non-électrolytes indépendamment par KIRKWOOD et GOLDBERG [44] et par STOCKMAYER [73]. Ils ont donné dans le cas d'un système binaire ou de certains systèmes ternaires des expressions de B en fonction des dérivées partielles du potentiel chimique et des incréments d'indice par rapport à la concentration de chacun des constituants.

BRINKMANN et J. J. HERMANS [5], en appliquant un raisonnement dû à ZERNICKE [79], ont exprimé B en fonction des chaleurs de mélange. Nous ne donnerons pas ici ces expressions, car elles ne sont pas immédiatement exploitables.

La formule la plus utilisable a été donnée par EDSALL et ses collaborateurs [23] qui se sont inspirés principalement des calculs de STOCKMAYER [73] Ils ont démontré que pour deux constituants (*) :

$$\frac{H c}{\tau} = \frac{1}{M}\left(1 + \frac{\partial \beta}{\partial m} m\right) \tag{15}$$

(*) On trouvera une démonstration de cette formule d'après l'exposé de J. J. HERMANS [37] dans la thèse de LOCHET [49] qui a étudié la diffusion par les solutions d'électrolytes forts.

où $\beta = \text{Log}\ \gamma$, γ étant le coefficient d'activité et m la concentration en mole par litre.

Pour un système à trois constituants formé par la solution dans l'eau d'une protéine de charge Z et d'un sel de concentration m_s donnant ν ions en solution à des concentrations telles que l'on ait $Z_m \ll \nu\, m_s$, il a été établi la relation :

$$\text{(16)} \qquad H \frac{c}{\tau} = \frac{1}{M} + \frac{1000}{M^2} \left(\frac{Z^2}{\nu\, m_2} \frac{\partial \beta}{\partial m} + \frac{\beta^2\, m_s}{\nu + \frac{\partial \beta_s}{\partial m_s}\, m_s} \right)$$

Si la condition $Z_m \ll m_s$ n'est pas réalisée, l'expression est plus compliquée. Il est remarquable que le coefficient B ainsi défini corresponde exactement à celui qui a été obtenu par SCATCHARD, BATCHELDER et BROWN [66] directement pour la pression osmotique. Le premier terme de la parenthèse n'est autre que le terme de DONNAN dans l'expression de la pression osmotique, le deuxième correspond à l'effet de la concentration de la protéine sur son propre coefficient d'activité et le troisième à l'interaction protéine-solvant.

Ces résultats ont été contrôlés expérimentalement et les conclusions sont les suivantes :

a) Lorsque la force ionique de la solution de protéine est faible ($\mu < 0{,}0001$) et que la valeur de Z est élevée ($Z = 25$), la valeur de B est grande ; elle diminue lorsque la force ionique augmente, et devient pratiquement nulle à partir de $\mu = 0{,}15$.

b) B présente presque toujours un minimum qui n'est pas exactement obtenu pour $Z = 0$. En effet, la protéine fixe sélectivement certains ions, ce qui modifie sa charge. A l'aide d'une formule due à SCATCHARD, SCHEINBERG et ARMSTRONG [67] on peut calculer la charge réelle Z. On constate alors que le minimum de B correspond presque exactement à $Z = 0$.

c) Le terme $\dfrac{\partial \beta}{\partial m}$, corrigé pour les ions fixés sélectivement sur la protéine, est important en valeur absolue pour les valeurs de Z élevées. Il l'est d'autant plus que la force ionique est plus faible.

d) Grâce à certaines hypothèses simplificatrices, EDSALL a pu calculer le nombre d'ions Ca^{++} fixés par molécule d'albumine.

e) Les valeurs de B déterminées expérimentalement à partir des mesures de turbidité et de pression osmotique sont concordantes aux erreurs d'expériences près.

Cette riche moisson de résultats montre le parti qu'on peut tirer de l'application de la formule de DEBYE en employant seulement des mesures comparatives. Elle apporte ainsi la preuve que cette formule est acceptable pour les grosses molécules bien que les hypothèses faites pour l'établir eussent dû en restreindre le domaine d'application à de très petites molécules constituées par quelques atomes seulement.

Viriels d'ordre supérieur.

Nous avons vu que lorsque les molécules n'exercent aucune action les unes sur les autres, la courbe représentant la variation de c/I $\left(\text{ou } \dfrac{c}{\tau}\right)$ en fonction de c doit être, d'après l'équation, une droite horizontale, puisque B est nul. Lorsqu'il existe une interaction entre les particules cette droite est inclinée, sa pente est égale au second viriel c'est-à-dire au coefficient du terme en c dans l'équation (I, 69). Il arrive que la courbe cesse d'être assimilable à une droite. On doit alors faire intervenir des puissances supérieures de c dans l'expression de $\dfrac{c}{\tau}$. ZIMM [81] a pu donner dans un certain nombre de cas particuliers, les expressions des coefficients de ces termes qu'on appelle troisième, quatrième viriel.

Lorsque l'interaction est très énergique, les molécules ont tendance à s'organiser. Si la concentration est suffisante la solution peut arriver à se comporter comme un pseudo-cristal. Les fluctuations en concentration non seulement n'augmentent plus avec le nombre de molécules par unité de volume, mais varient en sens inverse : l'intensité diffusée par la solution, au lieu de continuer à augmenter avec la concentration, se met à diminuer et peut même atteindre une valeur inférieure à celle du solvant pur. Dans ce cas on ne peut plus parler de diffusion par les molécules du corps dissous dans la solution.

HALWER [31] a mis en évidence sur des solutions de saccharose à différentes concentrations le phénomène que nous avons nous-mêmes observé pour des solutions macromoléculaires de thymonucléate et de polyacrylate de sodium.

Cependant DEBYE et BUECHE [16] ont montré par introduction d'une expression de la pression osmotique due à FLORY [25], que même s'il n'y a pas d'interaction la turbidité doit diminuer pour les concentrations très élevées ; ils ont vérifié expérimentalement ce phénomène sur des solutions de polystyrolène dans le benzène.

Interactions entre molécules chargées. Théorie de Doty et Steiner.

Il ne faut pas perdre de vue que la formule de DEBYE a été établie en supposant que les fluctua-

tions dans des éléments voisins sont indépendantes et que cependant on cherche à tirer de cette formule une mesure de l'interaction entre les molécules. Une tentative intéressante a été faite par DOTY et STEINER ([20]) pour établir une formule tenant compte de l'interaction qu'exercent les molécules à grande distance comme c'est le cas pour les ions fortement chargés.

En appelant ψ le volume total des sphères d'action des molécules et d leur distance d'approche minimum, on peut, par un calcul analogue à celui qui a été fait par DEBYE dans le cas de la diffraction par les rayons X ([13]), établir, en lumière polarisée verticalement, la relation suivante :

$$\text{(17)} \qquad I_0 = K\, M\, c\, P \left[1 - \frac{\psi}{v}\, \Phi(u)\right]$$

où :

$$K = 2\, n_0^2\, I_0 \frac{\partial n}{\partial c}$$

Dans cette expression P est le facteur de dissymétrie défini page 485 et $\Phi(u) = \frac{3}{u^2}(\sin u - u \cos u)$ avec $u = 4\pi \frac{d}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$. Si $P = 1$, ou si l'intensité mesurée est corrigée de ce facteur P, l'intensité diffusée qui est la même dans toutes les directions à dilution infinie, devient plus forte en arrière $\left(\theta > \frac{\pi}{2}\right)$ qu'en avant $\left(\theta < \frac{\pi}{2}\right)$ lorsque la concentration augmente. Le coefficient de dissymétrie passe par un minimum puis atteint la valeur 1 à partir d'une certaine concentration, parce que la distance des molécules diminue nécessairement lorsque leur nombre augmente.

Les auteurs ont mis en évidence ce phénomène sur la sérum-albumine dont la charge à pH 3 est + 50. Les mesures faites sur des solutions de concentration variant de 0,2 à 7 gr. par litre ont montré un minimum du coefficient de dissymétrie $\left(\frac{I_{45°}}{I_{135°}}\right)$ pour une concentration d'environ 1 gr. par litre. Ils en ont déduit un ordre de grandeur de d qui est vraisemblable ; l'adjonction de sels fait disparaître cet effet pour des concentrations en sels d'environ M/1.000.

Nous n'avons personnellement rien observé de semblable pour des solutions de trypsine à pH 2 étudiées dans les mêmes conditions, c'est-à-dire en l'absence de sels. Nous nous proposons de revenir sur ce problème dans un article ultérieur.

CONCLUSION

Ce travail nous a amenés à considérer les possibilités d'application des différentes théories de la diffusion de la lumière à l'étude des macromolécules en solution. Les points sur lesquels ces théories peuvent apporter des renseignements sont les suivants :

1) **L'excentricité optique d'une particule de dimensions inférieures à $\lambda/20$** présentant une symétrie de révolution par la méthode de GANS, à partir de la mesure du facteur de dépolarisation.

2) **La détermination de la dimension principale et de la forme dans certains cas,**

pour des particules supérieures à $\frac{\lambda}{20}$ et d'indice peu différent de celui du milieu, à partir de la dissymétrie du diagramme de diffusion; les formes identifiables et mesurables sont la sphère, le bâtonnet infiniment mince, la pelote et le disque infiniment plat.

Pour des particules sphériques cette détermination peut se faire, quel que soit l'indice, par application de la théorie de MIE, mais les calculs sont plus pénibles.

3) **Le poids moléculaire.**

Pour des particules inférieures à $\lambda/20$:

a) soit par des mesures absolues d'intensité de la lumière diffusée à 90°, extrapolées à dilution infinie et des mesures d'incrément d'indice, par application de la théorie de DEBYE.

b) soit par des mesures comparatives d'intensité à 90°, extrapolées également à dilution infinie, pour des molécules de même forme (GANS) ou de même indice (DEBYE) dont on compare les poids moléculaires.

Pour des particules supérieures à $\lambda/20$:

On applique les mêmes méthodes que ci-dessus en corrigeant les mesures d'intensité à 90° par un facteur que l'on déduit : soit de mesures de transmission pour les quatre formes précitées, soit du rapport de dissymétrie de l'intensité diffusée pour une seule paire d'angles pour les mêmes quatre formes particulières, ou pour plusieurs paires d'angles pour une forme quelconque.

Les valeurs absolues du poids moléculaire sont incertaines, d'une part parce que les hypothèses faites pour établir la formule qui permet de déter-

miner M ne sont pas satisfaites même pour les plus petites particules auxquelles on les applique, d'autre part parce que la détermination du rapport de RAYLEIGH reste sujette à discussion.

Aussi nous paraît-il préférable d'utiliser la méthode comparative suivant le principe qui sert de base à la méthode de PUTZEYS. Mais ce principe doit être appliqué strictement, c'est-à-dire en utilisant exclusivement la partie rectiligne de la courbe $I_{90^\circ} = f(c)$ et en mesurant le rapport des pentes qui est égal dans ce cas au rapport des poids moléculaires. Cette méthode n'est valable que si les particules que l'on compare ont la même forme optique, sinon on devrait faire des corrections que l'on ne sait pas calculer actuellement.

4°) **L'interaction,**

soit entre des molécules d'une même substance, soit entre des molécules de plusieurs substances en faisant varier les concentrations et le pH de leur solution.

On peut donc conclure que les renseignements apportés par l'étude de la lumière diffusée par des solutions de macromolécules sont particulièrement valables lorsqu'on procède à des mesures comparatives. Le champ d'application de la méthode n'en reste pas moins très vaste et la voie d'investigation pleine de promesses puisqu'elle permet, par des mesures de variation de poids moléculaire apparent et, éventuellement, de dimensions moyennes des particules, de suivre la cinétique d'une réaction.

Laboratoire de Biologie physico-chimique
de la Faculté des Sciences
Institut de Biologie physico-chimique

BIBLIOGRAPHIE

(1) BARDWELL J. et SIVERTZ C. — *Can. J. Res.* (1947), **75**, 255.
(2) BIER et NORD F. F. — *Proc. Nat. Ac. Sc.* (1949), **35**, 17.
(3) BRICE H. A., HALWER M. et SPEISER R. — *J. Opt. Soc. Am.* (1950), **40**, 770.
(4) BLUMER H. — *Z. f. Physik* (1925), **32**, 119 ; (1926), **38**, 304.
(5) BRINKMANN H. C. et HERMANS J. J. — *J. Chem. Phys.* (1949), **17**, 574.
(6) BUCHER T. — *Biochem. et Biophys. Acta* (1947), **1**, 467.
(7) CABANNES J. — *Diffusion moléculaire de la lumière* (1929), Presses Universitaires, Paris.
(8) CABANNES J. et DAURE P. — *C. R. Ac. Sc.* (1927), **184**, 520.
(9) CAMPBELL H., BLAKER R. H. et PARDEE A. B. — *J. Am. Chem. Soc.* (1948), **70**, 2496.
(10) CARR C. I. et ZIMM B. H. — *J. Chem. Phys.* (1950), **18**, 1616.
(11) CASHIN W. M. et DEBYE P. — *Bull. Am. Phys. Soc.* (1949), **24**, 39.
(12) DEBYE P. — *Ann. der Physik* (1909), **30**, 57.
(13) DEBYE P. — *Phys. Seitz.* (1927), **78**, 135.
(14) DEBYE P. — *J. Phys. and Col. Chem.* (1947), **51**, 18.
(15) DEBYE P. et ANACHER E. W. — *J. Phys. Coll. Chem.* (1951), **55**, 644.
(16) DEBYE P. et BUECHE A. M. — *J. Chem. Phys.* (1950), **18**, 1423.
(17) DEBYE P. et NEUMAN R. V. — *J. Chem. Phys.* (1949), **17**, 665.
(17 *bis*) DESALLES P. — *Thèse* (1949), Paris.
(18) DOTY P. — *J. Chem. Phys.* (1947), **44**, 76.
(19) DOTY P., AFFENS W. A. et ZIMM B. H. — *Trans. Far. Soc.* (1946), **42**.
(20) DOTY P. et STEINER R. F. — *J. Chem. Phys.* (1949), **17**, 743.
(21) DOTY P. et STEINER R. F. — *J. Chem. Phys.* (1950), **18**, 1211.
(22) EDSALL J. T. — *For. der Chem. Forschung* (1949), 119.
(23) EDSALL J. T., EDELHOCH H., LONTIE R. et MORRISSON P. R. — *J. Am. Chem. Soc.* (1950), **72**, 4641.
(24) EINSTEIN A. — *Ann. der Phys.* (1910), **33**, 1275.
(25) FLORY P. — *J. Chem. Phys.* (1942), **10**, 51.
(26) GANS R. — *Ann. der Phys.* (1920), **62**, 330.
(26 *bis*). GITLIN D. et EDELHOCH H. — *J. Immun.* (1951), **66**, 79.
(27) GUINAND S. et TONNELAT J. — *C. R. Ac. Sc.* (1947), **224**, 1529.
(28) GUINAND S. et TONNELAT J. — *C. R. Ac. Sc.* (1949), **228**, 708.
(29) GUINAND S., BOYER-KAWENOKI F., DOBRY A. et TONNELAT J. — *C. R. Ac. Sc.* (1949), **229**, 143.
(30) HADOW H. J., SHEFFER H. et HYDE J. C. — *Can. J. Res.* (1949), **87**, 791.
(31) HALWER M. — *J. Am. Chem. Soc.* (1948), **70**, 3985.
(32) HALWER M., NUTTING G. C. et BRICE B. A. — *J. Am. Chem. Soc.* (1951), **73**, 2786.
(33) HAUROWITZ. — *Chemistry and Biology of Proteins*, New-York, 1950.
(34) HELLER W., KLEVENS H. B. et OPPENHEIMER H. — *J. Chem. Phys.* (1946), **14**, 566.
(35) HELLER W. et VASSY E. — *J. Chem. Phys.* (1946), **14**, 565.
(36) HERMANS J. J. — *Bull. Soc. Chim. Belg.* (1948), **57**, 421.
(37) HERMANS J. J. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* (1949), **68**, 589.
(38) HERMANS J. J. et LEWINSON S. — *J. Opt. Soc. Am.* (1951), **41**, 460.
(39) HODOUL E. — Diplôme d'Etudes Supérieures, Clermont-Ferrand (1937).
(40) HORN P., BENOIT H. et OSTER G. — *C. R. Ac. Sc.* (1951), **232**, 810.
(41) JOLY M. — *Bull. Soc. Chim. Biol.* (1948), **30**, 405.
(42) KASTLER A. — *Diffusion de la lumière par les milieux troubles* (1952), Hermann, Paris.
(43) KATCHALSKY A. et EISENBERG H. — *J. Polym. Sc.* (1950), VI 2, 143.
(44) KIRKWOOD J. G. et GOLDBERG R. J. — *J. Chem. Phys.* (1950), **18**, 548.
(45) KRISHNAN R. S. — *Proceed. Ind. Ac. Sc.* (1935), **2**, 782.
(46) KUHN H. — *Bull. Soc. Chim.* (1948), **57**, 421.
(47) KUNST L. E. — *Thèse* (1949), Paris.
(48) LA MER V. K. et BARNES M. J. — *Coll. Sc.* (1946), **1**, 71 et 79 ; (1947), **2**, 361 ; *ibid.* (1949), **4**, 164 avec KENYON A. S.
(49) LOCHET R. — *Thèse* (1951), Bordeaux ; *Ann. Phys.* (sous presse).
(50) LONTIE R. — *Med. Kon. VI Acac. Wetensch.* (1941), **3**.
(51) LOWAN A. N. — Spherical fonctions for spherical particules, *Nat. Mar. Standars* (U. S.), *Applied Math. Sc.* (1949).
(52) MAC MILLAN W. G. et MAYER J. E. — *J. Chem. Phys.* (1945), **13**, 276.
(53) MIE G. — *Ann. der Phys.* (1908), **25**, 377.
(54) OSTER G. — *Science* (1946), **103**, 306.
(55) OSTER G. — *Chem. Rev.* (1948), **43**, 319.
(56) OSTER G., DOTY P. et ZIMM B. H. — *J. Am. Chem. Soc.* (1947), **69**, 1193.
(57) OUTER P., CARR C. I. et ZIMM B. H. — *J. Chem. Phys.* (1950), **18**, 830.
(58) PUTZEYS P. et BEEKMANS. — *Bull. Soc. Chim. Biol.* (1948), **28**, 508.
(59) PUTZEYS P. et BROSTEAUX J. — *Trans. Far. Soc.* (1935), **31**, 1314.
(60) PUTZEYS P. et BROSTEAUX J. — *Bull. Soc. Chim. Biol.* (1936), **18**, 1682.
(61) PUTZEYS P. et BROSTEAUX J. — *Med. Kon. VI Acad. Wetensch Bel.* (1941).

(62) PUTZEYS P. et DORY E. — *Ann. Soc. Sc. Bruxelles* (1940).
(63) PUTZEYS P. et VEROEVEN L. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* (1949), **68**, 375.
(64) RAYLEIGH (Lord). — *Phil. Mag.* (1871), **41**, 107, 477 ; (1899), **47**, 375.
(65) ROCARD Y. — *Ann. de Phys.* (1928), **10**, 116.
(66) SCATCHARD G., BATCHELDER A. et BROWN A. — *J. Am. Chem. Soc.* (1946), **68**, 2323.
(67) SCATCHARD G., SCHEINBERG I. H. et ARMSTRONG S. H. — *J. Am. Chem. Soc.* (1950), **78**, 535.
(68) SINCLAIR D. et LA MER V. K. — *Chem. Rev.* (1949), **44**, 245.
(69) SHOULEJKINE W. — *Phil. Mag.* (1924), **284**, 307.
(70) SMOLUCHOWSKY M. — *Ann. d. Physik.* (1908), **25**, 205.
(71) STAUDINGER H. — *J. Makromol. Chem.* (1941), **1**, 184.
(72) STEINER R. F., SPICER S. et LAKI K. — *J. Polym. Sc.* (1950), **8**, 23.
(73) STOCKMAYER W. I. — *J. Chem. Phys.* (1950), **18**, 58.
(74) TIETZE F. et NEURATH H. — *J. Biol. Chem.* (1952), **194**, 1.
(75) TONNELAT J. — *J. Chim. Phys.* (1950), **47**, 821.
(76) WALL F. T., DRENAN J. W., HATFIELD M. R. et PAINTER C. L. — *Chem. Phys.* (1951), **19**, 565.
(77) WIEGEL E. — *Kolloïd Z.* (1929), **47**, 323 ; *Chem. Z.* (1930), **53**, 96.
(78) WILLIAM R. C. et STEERE R. L. — *J. Am. Soc.* (1951), **73**, 2057.
(79) ZERNICKE F. — *Arck Neerland Sc.* (1918), **4**, 74.
(80) ZIMM B. H. — *J. Chem. Phys.* (1946), **14**, 164.
(81) ZIMM B. H. — *J. Chem. Phys.* (1948), **16**, 1093.
(82) ZIMM B. H. — *J. Chem. Phys.* (1948), **16**, 1099.
(83) ZIMM B. H., STEIN R. S. et DOTY P. — *Polym. Bull.* (1945), **1**, 90.

ADSORPTION DE L'HYDROGÈNE ET DE L'OXYDE DE CARBONE PAR UN NOUVEAU CATALYSEUR EN VUE DE LA SYNTHÈSE DU MÉTHANOL

par J. C. GHOSH (*), M. V. C. SASTRI (**) et G. S. KAMATH (***)

General Chemistry Laboratory, Indian Institute of Science, Bangalore

Manuscrit reçu le 12-6-52

RÉSUMÉ

Les isothermes d'adsorption de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone ont été déterminés pour une série de températures dans le cas de la synthèse du méthanol sur un catalyseur B contenant Cu, Zn, Cr_2O_3, ThO_2 et Ce_2O_3. Le résultat obtenu a été comparé avec ce que donne un catalyseur A contenant uniquement ZnO et Cr_2O_3. Il en résulte que l'adsorption de l'hydrogène et d'oxyde de carbone par unité de masse de catalyseur réduit est beaucoup plus élevée dans le cas du catalyseur B que dans celui du catalyseur A. D'autre part, l'activité spécifique du premier se trouve être réduite comme le montre l'adsorption faible des « réactants » par unité de surface. La très grande efficacité du nouveau catalyseur doit donc être attribuée à sa plus grande surface disponible.

Les travaux de FROLICH [1] et de ses collaborateurs sur le mécanisme de la synthèse du méthanol et ceux de RUMFORD [2] reliant les activités catalytiques d'une série de catalyseurs (oxyde de zinc, oxyde de chrome) à leur pouvoir d'adsorption de l'hydrogène, nous amènent naturellement à admettre comme substrats actifs essentiels l'hydrogène et l'oxyde de carbone « chemisorbés ». Ceux-ci, en agissant l'un sur l'autre, forment des complexes oxygénés qui, par réduction progressive donnent du méthanol.

Il nous a donc paru intéressant d'étudier l'adsorption de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone par certains catalyseurs préparés dans ce laboratoire (****) et de déterminer le sens des relations qui existent entre pouvoir adsorbant et activité catalytique.

Cette communication expose les résultats obtenus à l'aide d'un catalyseur (B) (de composition : Cu 50 %, ZnO 36 %, Cr_2O_3 12 %, ThO_2 1,6%, Ce_2O_3 0,25 %) qui nous a permis de réaliser un rendement de méthanol beaucoup plus élevé qu'avec le catalyseur (A) ($ZnO-Cr_2O_3$ contenant 75 % du premier oxyde).

Les résultats des synthèses réalisées dans les mêmes conditions expérimentales avec l'un ou l'autre de ces catalyseurs ont été consignés dans le tableau I afin de mettre en évidence l'efficacité du catalyseur (B).

TABLEAU I

Résultats obtenus avec les catalyseurs A et B. — Mélange gazeux 1 CO : 2 H_2 ; pression : 100 atm. ; Temp. : 300° C

Volume du catalyseur : 30 cm³.

Données	Cat. A	Cat. B
Poids de catalyseur	7,8 g.	6,4 g.
Vitesse d'écoulement du gaz (l/h. par cm³ de catalyseur)	4,06	4,06
Durée de réaction	5 h.	5 h.
Rendement horaire de méthanol par litre de catalyseur	142 g.	242 g.

TECHNIQUE OPÉRATOIRE

Matériaux.

Le catalyseur a été obtenu, suivant la méthode habituelle, par précipitation d'un mélange des nitrates par une solution de CO_3Na_2 et réduction du composé obtenu par un courant rapide d'hydrogène à 450° C, jusqu'à disparition complète de vapeur d'eau dans le gaz sortant. Le même échantillon a été utilisé pendant toutes les expériences rapportées ici. La reproductibilité des résultats d'adsorption démontre la stabilité du catalyseur durant une période de six mois et aussi l'absence d'oxydes réductibles dans le catalyseur. Le poids du catalyseur réduit déterminé à la fin des expériences représente la moitié du poids du catalyseur non réduit.

(*) Adresse actuelle : Director, Indian Institute of Technology, Kharagpur, West Bengal, India.

(**) Adresse actuelle : Applied Chemistry Laboratory, *ibid.*

(***) Adresse actuelle : Laboratoire de Chimie Générale, Sorbonne, Paris.

(****) Ce travail a été effectué sous l'égide et avec le concours financier du « Council of Scientific and Industrial Research » du Gouvernement de l'Inde.

L'hydrogène a été préparé par électrolyse d'une solution de soude caustique et l'oxyde de carbone par déshydratation de l'acide formique. L'hélium et l'argon ont été fournis presque purs dans des réservoirs d'acier par la « British Oxygen Company ». Tous ces gaz ont été soigneusement purifiés comme d'ordinaire et recueillis sur mercure.

Appareils d'adsorption.

Le volume de gaz retenu par le catalyseur a été déterminé à l'aide d'un appareil de forme classique, indiqué dans la figure 1. Le gaz est introduit dans la burette B au moyen du siphon D suivant une méthode indiquée par TRAVERS (3), FARKAS et MELVILLE (4). La lecture de la burette a été faite au cathétomètre avec une précision correspondante de 0,01 cm³. Le système d'évacuation consiste en une pompe à diffusion de mercure avec piège et une jauge de MAC LEOD.

Le vide réalisé a toujours été inférieur à 10^{-5} mm.

Contrôle de température.

Des enveloppes de verre chauffées à la vapeur furent utilisées pour maintenir le tube renfermant

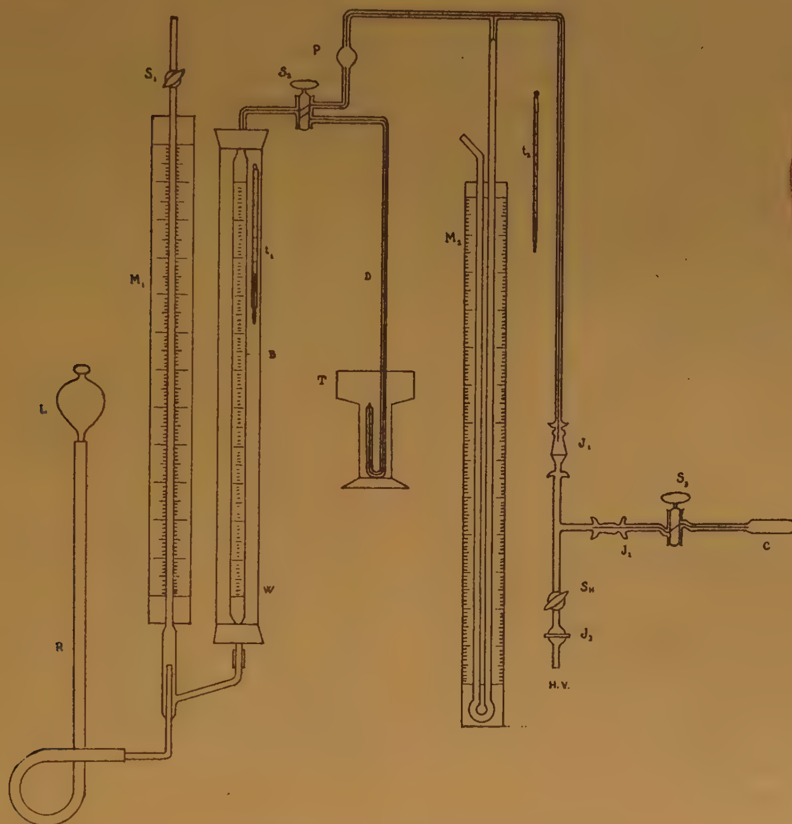


Fig. 1. — Appareil d'adsorption.

B Burette.
M_1, M_2 Manomètres.
C Tube de catalyseur.
D Siphon.
T Cuve à mercure.
HV_4 Vers le vide.
t_1, t_2 Thermomètres.
ω Jaquet d'eau.
S_1, S_2, S_3, S_4 Robinets à vide poussé.
J_1, J_2, J_3 Rodages pour vide poussé.
P Ampoule arrêtant tout entraînement accidentel de mercure vers le manomètre.
L Ampoule d'établissement du niveau du mercure.
R Tube de caoutchouc.

le catalyseur à des températures constantes situées entre 50° et 250° C. Des températures plus élevées maintenues constantes à 1° C près ont été réalisées à l'aide d'un four électrique contrôlé par un régulateur à énergie SUNVIC.

Mode opératoire.

Le volume libre du système et le volume de gaz adsorbé (A, H_2, CO) ont été mesurés en introduisant dans le système des volumes connus de gaz et en notant les dénivellations manométriques correspondantes.

L'aire disponible du catalyseur a été déterminée par la méthode de BRUNAUER, EMMETT et TELLER [5], en faisant adsorber par ce catalyseur de l'argon à la température de l'air liquide et sous des pressions variant de 0,15 à 0,5 mm. Les corrections nécessitées par les écarts que présente l'argon à cette basse température par rapport à l'état de gaz parfait ont été faites suivant les suggestions de EMMETT et BRUNAUER [6].

Avant de déterminer les isothermes d'adsorption de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone, il a été procédé dans chaque cas à une expulsion complète des gaz du catalyseur pendant 8 h. à une température de 380° C, la pression dans le système demeurant inférieure à 0,01 micron pendant au moins 5 h. Ensuite, on attendait pendant 12 h. que l'équilibre se réalise au point initial de l'isotherme (15 cm.). Un intervalle de 2 h. a été jugé suffisant pour le repérage des autres points de la courbe, puisque le niveau de mercure dans M_2 ne variait pas de plus de 0,2 mm. pendant les 30 dernières minutes.

L'adsorption de l'hydrogène a été la première étudiée et, avant de procéder aux mesures avec l'oxyde de carbone, le catalyseur a été « trempé » à maintes reprises dans ce dernier pour être entièrement débarrassé de toute trace d'hydrogène antérieurement adsorbé. Tous les résultats cités dans ce mémoire ont été retrouvés plusieurs fois avec une erreur maximum de 0,20 cm^3.

RÉSULTATS

Aire disponible.

L'équation de B.E.T., compte tenu des données de l'adsorption de l'argon, donne pour V_m, 20,33 cm^3 dans les conditions normales par gramme de catalyseur réduit et pour c, 16,81. En admettant que l'aire de l'atome d'argon adsorbé est 15,5 Å² (Liquid packing), nous déduisons pour l'aire disponible du catalyseur la valeur de 84,4 m²/g.

Les figures 2 et 3 donnent respectivement les isothermes d'adsorption de l'hydrogène et l'oxyde de carbone (voir tableaux A et B). Et la figure 4 représente les isobares aux pressions de 30 et 60 cm. de mercure déduits de ces isothermes.

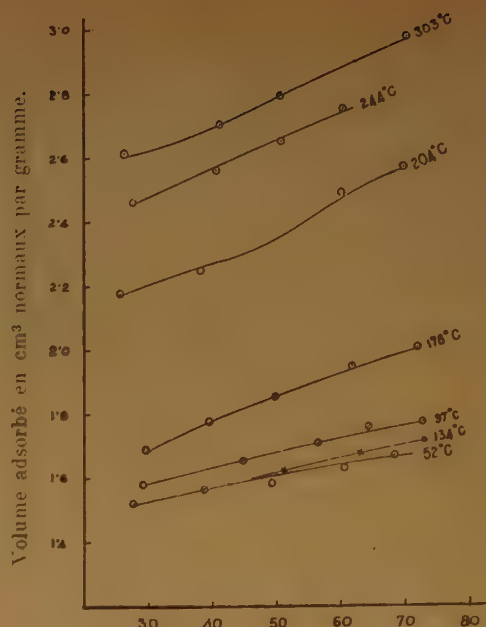


Fig. 2. — Pression en cm. Hg. Isothermes d'adsorption de l'hydrogène.

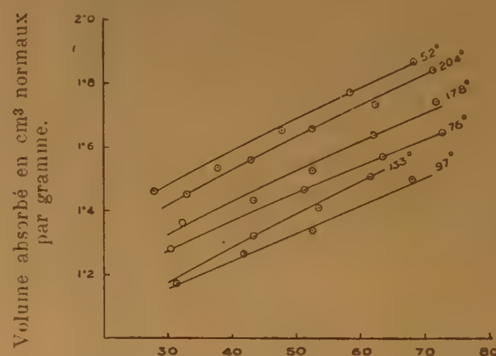


Fig. 3. — Pression en cm. Hg, Isothermes d'adsorption de l'oxyde de carbone.

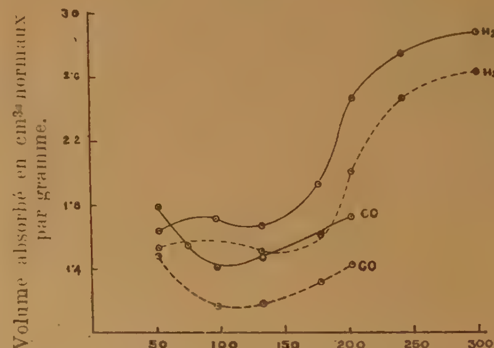


Fig. 4. — Température-°C. Isobares d'adsorption sous 60 cm. et 30 cm. Traits pleins : 60 cm. Lignes interrompues : 30 cm.

Toutes les données d'adsorption dans cet exposé sont exprimées en cm³ par g. de catalyseur réduit et les températures en degrés centigrades.

Discussion.

LIVINGSTON (7) a pu, à l'aide des meilleurs résultats dont on dispose sur l'adsorption de VAN DER WAALS, obtenir les sections efficaces pour différentes molécules ou atomes adsorbés par des surfaces solides. On a ainsi respectivement pour l'argon, l'hydrogène et l'oxyde de carbone les valeurs 15,5.-8,3 et 16,3 Å², valeurs proportionnelles à 1.-0,54 et 1,05. C'est dire que 1,85 cm³ d'hydrogène ou 0,95 cm³ d'oxyde de carbone recouvriront la même surface que 1 cm³ d'argon. Et comme pour l'argon $V_m = 20{,}33$ cm³/g., les capacités de saturation par couche monomoléculaire d'un gramme de catalyseur sont 37,6 cm³ pour l'hydrogène et 19,3 cm³ pour l'oxyde de carbone. Ces valeurs ne sont qu'approximatives puisque l'on ne tient pas compte de l'enchevêtrement dû à la « chemisorption » ou à la dissociation des molécules en atomes. Et, en fait, il a été observé que les quantités d'hydrogène ou d'oxyde de carbone adsorbées restent, dans les conditions les plus favorables, très inférieures à ces valeurs approchées. A la pression de 60 cm. et à la température de 303° C seuls 2,9 cm³ d'hydrogène sont adsorbés. Ces calculs établissent que seule une petite portion de la surface totale est recouverte par « chemisorption » de l'un ou l'autre des gaz, quoique l'allure des isothermes dans les figures 2 et 3 indique une nette tendance à la saturation.

Corrélation entre les données sur l'adsorption et les activités des catalyseurs dans la synthèse.

Le tableau II montre que l'aire disponible et les quantités d'hydrogène ou d'oxyde de carbone adsorbées par gramme de substance réduite sont nettement plus grandes avec le catalyseur B qu'avec le catalyseur A. Ceci est bien en accord avec les efficacités relatives de ces deux catalyseurs dans la synthèse du méthanol.

TABLEAU II

Données	Cat. A	Cat. B
Aire disponible (m²/g.)	32,8	84,4
H_2 adsorbé à la pression de 60 cm et à la température de 204° C (cm³/g.)	1,84	2,48
Idem, par m² de surface	0,056	0,029
CO adsorbé à 60 cm. de pression et 178° C (cm³/g.)	1,31	1,62
Idem, par m² de surface	0,040	0,019

Il ressort du tableau II que l'activité spécifique par unité de surface est beaucoup plus faible pour le catalyseur B que pour le catalyseur A, l'efficacité accrue du premier doit donc être attribuée presqu'entièrement à la grandeur de l'aire disponible.

TABLEAU A

Adsorption de l'hydrogène par g. de catalyseur « B »

Pres. cm.	Ads. cm³	Pres. cm	Ads. cm³	Pres. cm.	Ads. cm³
25° C		52° C		76° C	
26.48	1.48	27.84	1.52	28.77	1.52
38.42	1.53	38.57	1.56	38.40	1.61
50.20	1.57	49.22	1.58	53.16	1.71
63.63	1.61	60.43	1.63	62.52	1.73
71.75	1.66	68.63	1.67	73.47	1.79
97° C		134° C		178° C	
29.28	1.58	29.97	1.52	30.48	1.69
44.98	1.65	41.62	1.52	39.51	1.77
56.54	1.71	51.42	1.61	50.08	1.85
64.57	1.77	63.09	1.67	61.81	1.94
73.01	1.83	73.04	1.71	72.16	2.00
204° C		244° C		303° C	
25.63	2.18	27.71	2.46	26.27	2.61
38.61	2.25	40.89	2.56	41.08	2.70
50.76	2.32	50.88	2.64	50.87	2.79
60.22	2.48	60.48	2.74	60.63	2.87
69.74	2.56	70.43	2.74	70.67	2.96

TABLEAU B

Adsorption de l'oxyde de carbone par g. de catalyseur « B »

52° C		75° C		97° C	
27.97	1.46	30.56	1.28	31.29	1.17
37.99	1.53	41.14	1.32	41.98	1.26
47.96	1.65	51.56	1.46	52.64	1.34
58.43	1.77	63.56	1.57	62.21	1.38
68.39	1.86	72.72	1.64	68.32	1.49
133° C		178° C		203° C	
32.07	1.30	32.76	1.36	32.95	1.45
43.56	1.32	43.43	1.43	43.11	1.56
53.81	1.37	52.52	1.52	52.56	1.65
61.63	1.51	62.20	1.64	62.33	1.73
71.23	1.67	71.88	1.73	71.80	1.84

RÉFÉRENCES

(1) FROLICH. — *J. Soc. Chem. Ind.* (1928), **47,** 173 T. FROLICH et CRYDER. — *Ind. Eng. Chem.* (1929), **21,** 867, FROLICH, FENSKE et QUIGGLE. — *Ibid.* (1928), **20,** 694.

(2) RUMFORD. — *J. Roy. Tech. Coll.* (Glasgow) (1939, 1940); **4,** 427, 643.

(3) TRAVERS M. W. — *The Experimental Study of Gases*, p. 23 (Macmillan et Co., London, 1901).

(4) FARKAS A. et MELVILLE H. W. — *Experimental Methods in Gas Reactions*, pp. 147-148 (Macmillan et Co., London, 1937).

(5) BRUNAUER, EMMETT et TELLER. — *J. Am. Chem. Soc.* (1938), **60,** 309.

(6) EMMETT et BRUNAUER. — *Ibid.* (1937), **59,** 1554.

(7) LIVINGSTON. — *J. Colloid Sci.* (1947), **4,** 447.

(8) GHOSH, SASTRI et VEDARAMAN. — (En préparation.)

SUR LE DIAMÈTRE ATOMIQUE EFFECTIF ET LES DIVERSES ESPÈCES DE DISTANCES ATOMIQUES DANS LES RÉSEAUX CRISTALLINS DES ÉLÉMENTS

par Robert FORRER
Strasbourg

Manuscrit reçu le 12-6-52

SOMMAIRE

Une étude précédente avait permis la détermination d'un diamètre atomique effectif à partir d'une distance d'interaction par un certain coefficient de recouvrement. Ces interactions, caractéristiques de l'état métallique, se produisent aussi dans de nombreux métalloïdes, sels et combinaisons. Le cas de l'iode permet alors de distinguer nettement quatre espèces de distances : la distance covalente, la distance d'interaction, une distance proche du diamètre atomique effectif et une distance un peu plus grande due à de faibles forces de Van der Waals.

On opère cette classification pour de nombreux éléments et on observe dans la plupart des cas une bonne continuité des courbes des différentes distances dans le système périodique. On mentionne également des exemples d'application de cette classification à quelques combinaisons. On montre, en outre, que le recouvrement et le diamètre atomique effectif jouent un rôle déterminant dans la structure du corps amorphe et liquide.

I. INTRODUCTION

1. Sur les rayons atomiques conventionnels.

La détermination de la structure cristalline par les rayons X a permis, par les travaux bien connus de Goldschmidt [1], Pauling [2] et Zachariasen [3] notamment, de fixer des « rayons atomiques » dont les valeurs varient suivant la nature des liaisons qui interviennent. Ces rayons atomiques jouent dans la pratique de la détermination des structures cristallines plus compliquées un rôle éminemment pratique, quoique les auteurs soulignent que ces rayons n'ont pas une signification réelle.

Nous croyons pouvoir y ajouter deux nouvelles données : d'abord, nous introduisons la notion de distance d'interaction qui garde sa valeur aussi pour les corps comme les métalloïdes, par exemple, dans lesquels les atomes présentent déjà des liaisons covalentes ; et ensuite, nous déduisons de ces distances d'interaction des diamètres atomiques que nous appellerons diamètres atomiques effectifs.

2. Le rôle des distances atomiques.

Comme nous avons déjà essayé de le montrer [4] par des études précédentes, nous attribuons dans un grand nombre de corps la limite d'un certain état cristallin, par exemple le point de fusion, à la rupture des interactions électroniques particulières que nous appelons interactions Φ. En général, il est difficile de juger quels sont exactement les états dont la stabilité dépend de ces interactions Φ. Or, ces interactions n'ont lieu que pour des distances atomiques bien définies. Il est donc important en vue d'études ultérieures de bien connaître ces distances d'interactions, d'abord pour les éléments.

L'attribution à un même phénomène, la rupture des interactions Φ, des limites d'états aussi différents que l'état ferromagnétique ou l'état solide des métaux, des métalloïdes et des sels paraît d'abord étrange. Or, nous avons montré dans une étude de 1949 [4] que les interactions Φ sont liées à une interpénétration bien définie des orbites électroniques appartenant à des atomes voisins. Cette interpénétration permet de définir un certain diamètre orbital efficace (efficace au point de vue interaction Φ). Nous considérons ce diamètre comme diamètre maximum effectif de la couche électronique considérée, diamètre qui se manifeste, en effet, dans certains réseaux (Zn, Cd, Hg, I, P, U, etc.) par l'apparition de distances particulières.

Nous rapportons donc l'existence des interactions Φ dans des corps aussi différents que dans des métaux, métalloïdes et sels à une propriété commune, une pénétration mutuelle bien définie des couches électroniques (« recouvrement »). Ainsi, l'existence des interactions Φ devient indépendante de la *nature particulière* des causes (électrons des métaux, électrons de valence dans les métalloïdes, ionisation, polarisation, etc.) qui sont à l'origine de ce recouvrement propre aux interactions Φ.

Il est donc nécessaire de comparer les différentes espèces de distances atomiques d'abord dans les

éléments et surtout d'essayer de distinguer quelle est la distance d'interaction. Cette étude nous permettra de mettre en évidence dans certains éléments jusqu'à quatre espèces différentes de distances. La comparaison de ces distances pour des atomes différents permettra de combler certaines lacunes où l'étude d'un élément donné n'a pu conduire à un résultat sûr ; elle pourrait aussi préserver d'une erreur d'interprétation ou la corriger.

II. DISTANCE D'INTERACTION ET DIAMÈTRE ATOMIQUE EFFECTIF

Nous résumerons d'abord brièvement l'étude ([4]) sur les interactions. La stabilité du réseau cristallin des métaux, de la plupart des métalloïdes et des sels est liée à l'existence d'un certain nombre N d'interactions Φ qu'on peut déduire de la relation empirique :

(1) $$T^2 = F^2 N$$

où T est la température limite (le plus souvent température de fusion) en degrés absolus et F un facteur de la dimension d'une température, de l'ordre de 300°. (Voir ([5]) pour sa variation en fonction du nombre atomique Z.) Ce facteur montre d'ailleurs souvent une discontinuité de 14° (F = 273, 287, 301, 315, 329°, etc., que nous appellerons facteurs types).

L'étude du gallium ([4]) nous avait permis de mettre l'interaction Φ en rapport avec les distances atomiques et un certain diamètre orbital maximum. Nous pensons aujourd'hui que l'interprétation que nous donnions alors de l'interaction Φ n'est pas exacte ; cependant, l'idée que les interactions sont en rapport avec un certain recouvrement des orbites s'est révélée fructueuse ; on peut, en effet, déduire de la distance atomique d'interaction d_Φ un diamètre orbital maximum 2 r_0 par la relation :

(2) $$2r_0 = d_\Phi \cos (n_\varphi . \omega'/2)$$

où n_φ est le nombre d'interactions élémentaires φ, lié au facteur F par la relation $n_\varphi = F/14°$ et ω' un angle donné par ω' = α. 360° où α est le facteur de Sommerfeld.

Nous désignerons par c_R le coefficient de recouvrement donné par $c_R = 2r_0/d_\Phi$. Le tableau I permet de se rendre compte de l'ordre de grandeur du coefficient c_R : on y trouve pour les différentes régions du nombre atomique Z les valeurs de c_R correspondant aux différentes valeurs du facteur F (donc de n_φ). Le facteur F dépend lui-même du nombre atomique Z et du nombre d'électrons solitaires à l'état p ([5]).

Il est évident que la connaissance des deux quantités c_R (déduit de (2) et du facteur F) et d_Φ donnée par le réseau permet de calculer le diamètre effectif de la couche considérée ; on a :

(3) $$2r_0 = c_R . d_\Phi$$

D'après le tableau I, le diamètre orbital maximum (donc le diamètre atomique effectif) 2 r_0 dépasse le plus souvent la distance d'interaction d_Φ d'environ 13 %, même bien davantage pour les éléments légers. Les électrons extérieurs d'un atome pénètrent donc assez profondément dans les atomes voisins.

Tableau I.

Z	F	n_φ	c_R
Z > 15	259	18 1/2	1,086
	273	19 1/2	1,109
	287	20 1/2	1,122
	301	21 1/2	1,135
	315	22 1/2	1,150
	329	23 1/2	1,165
11 à 13	371	26 1/2	1,218
	385	27 1/2	1,238
3 à 6	441	31 1/2	1,333
	455	32 1/2	1,361

Pour faciliter l'exposé, nous empruntons au « Strukturbericht » (S.B.) d'Ewald et ses collaborateurs les désignations des distances (*d*, *d'*, *e*, *f*, etc.) dans les réseaux cristallins.

III. DISTINCTION DE QUATRE ESPÈCES DE DISTANCES DUES AUX QUATRE DIFFÉRENTS TYPES DE LIAISON

Nous exposerons cette distinction à l'aide d'un cas particulièrement clair, celui de l'iode (S.B., I, p. 759 et II, p. 5).

1. La distance covalente d_{cov}.

L'iode cristallise dans un réseau constitué de couches planes, suivant (010) (voir fig. 1). Dans ces couches sont situées les molécules I_2 avec la distance intramoléculaire d = 2,70 Å. Cette courte distance est provoquée par la forte liaison covalente qui subsiste à l'état gazeux où l'on observe pratiquement la même distance de 2,66 Å ; nous la désignerons donc par la notation d_{cov}.

2. La distance d'interaction d_Φ.

Chaque atome d'iode possède dans le plan (010) encore deux voisins à la distance e = 3,54 Å. Le point de fusion de l'iode donne avec F = 273°5

(n_φ = 19 1/2) par la relation (1) : N = 2. Nous situons donc les interactions Φ entre les atomes à la distance e. Nous considérons donc ces distances comme *distances d'interaction*, que nous notons d_Φ.



Fig. 1.

Comme on l'a vu au chapitre précédent, cette distance permet par la relation (3) de déterminer le diamètre atomique effectif $2r_0$. Dans ce cas particulier de l'iode, on a c_R = 1,109, d_Φ = 3,54 d'où :

$$2\ r_0 = 3{,}54\ .\ 1{,}109 = 3{,}93\ \text{Å}$$

3. La distance de Van der Waals d_{W_0} proche de 2 r_0.

Un atome d'iode possède dans le plan (010) (plan de liaison covalente et d'interaction) encore un quatrième voisin à la distance relativement courte de e' = 4,06 Å. Cette distance est légèrement supérieure au diamètre atomique $2r_0$ calculé ; (e' — 2 r_0 = 0,13 Å). Nous pensons que cette distance est due à des forces de Van der Waals relativement fortes dans lesquelles les électrons de valence jouent encore un certain rôle (peut-être par l'orientation mutuelle des spins). Nous désignons donc une telle distance peu supérieure au diamètre atomique calculé 2 r_0 comme *distance de Van der Waals proche du diamètre atomique* que nous nommons d_{W_0}.

4. La distance Van der Waals pour paires d'électrons d_W.

L'iode possède outre l'unique électron solitaire à l'état 5 *p* encore deux paires d'électrons dans le même état. Admettons que les axes de leurs orbites soient approximativement perpendiculaires entre eux et situés approximativement aussi dans le plan (010) donné par les interactions. Dans ce cas, ce sont dans l'iode les paires d'électrons à l'état 5 *p* qui déterminent la distance entre les plans (010). Or, les distances entre un atome considéré dans un plan (010) et les huit atomes des deux plans voisins sont ${}^{2\times}f$ = 4,35 ; ${}^{2\times}f'$ = 4,40 ; ${}^{2\times}f''$ = 4,46 Å. Elles sont nettement supérieures au diamètre effectif $2r_0$ calculé. Or, dans les paires d'électrons, les spins sont opposés ; il n'y a donc sûrement pas de liaison par spin. Il reste comme seule liaison une faible liaison du type Van der Waals.

Nous définissons donc les distances créées par ces liaisons seules comme *distances de Van der Waals pures* et nous les désignons par d_W.

La différence d_W — 2 r_0 est égale à 0,46 Å. Elle semble être, dans d'autres cas où elle peut être déterminée, du même ordre de grandeur (environ 0,4 Å).

L'hypothèse que les grandes distances f, f' et f'' dans l'iode sont déterminées par l'encombrement des deux *paires* d'électrons à l'état 5 *p* est vérifiée d'une façon frappante par le fait que dans le xénon dont la dernière couche est constituée par trois paires à l'état 5 *p*, un atome a dans le réseau douze voisins à la distance de 4,37 Å, distance extrêmement voisine de celle correspondante dans l'iode $\overline{f}$ = 4,39 Å. Par analogie, nous classons la distance ${}^{12\times}d$ = 4,37 Å dans la catégorie d_W.

5. En résumé, nous avons pu définir dans l'iode quatre distances :

a) la distance d_{cov} due à la liaison covalente ;

b) la distance d_Φ, distance d'interaction Φ ;

c) la distance d_{W_0}, due aux forces de Van der Waals et limitée par le diamètre atomique effectif 2 r_0, calculé à partir de la distance d'interaction ;

d) la distance d_W, due à de faibles forces de Van der Waals et supérieure à 2 r_0 d'environ 0,4 Å.

Il est donc important de reconnaître quelle est la distance d'interaction d_Φ : tandis que dans les métaux, c'est la plus courte distance, dans les corps avec liaison covalente, c'est en général la première distance supérieure à d_{cov} qui représente la distance d'interaction d_Φ.

IV. LES DISTANCES TYPE DANS LES COLONNES DU TABLEAU PÉRIODIQUE

On y rencontre souvent le même type de réseau cristallin ce qui facilite la comparaison des données.

1. La colonne de l'iode, du brome, du chlore et celle des gaz rares voisins.

a) Les données du brome qui cristallise dans le même type de réseau que l'iode sont réunies avec celles de l'iode au tableau II. Ici aussi la distance $e' = 3{,}79$ Å (type d_{W_0}) est à peine supérieure au diamètre calculé $2\,r_0 = 3{,}64$ Å ; et les distances de couche en couche du type d_W sont encore ici de l'ordre des distances observées dans le gaz rare voisin, le xénon, pris à l'état solide.

TABLEAU II

Distances	en Å I	en Å Br	Type
(vapeur) .	2,66	2,28	d_{cov}
1 x d	2,70	2,27	d_{cov}
2 x e	3,54	3,30	d_Φ
($2\,r_0$ = ...	*3,93*	*3,64*)	—
1 x e'....	4,06	3,79	d_{W_0}
(e' — $2\,r_0$	0,13	0,15)	—
4 x f	4,35	3,98	d_W
2 x f'.....	4,40	4,02	d_W
2 x f''....	4,46	4,13	d_W
$\overline{f}$	4,39	4,03	d_W
[12xd	Xe 4,37	Kr 3,95]	d_W
($\overline{f}$ — $2\,r_0$.	0,46	0,39)	—

b) Dans le réseau compliqué du *chlore* avec sept distances comprises entre 1,82 et 3,94 Å, un classement sûr de toutes les distances n'est guère possible. La distance $d = 1{,}81$ Å du type d_{cov} est du même ordre de grandeur que la distance 1,99 Å dans le gaz. La comparaison avec les deux voisins, S et Ar, permet, nous semble-t-il, de classer les distances 3,57 et 3,73 Å dans la catégorie d_{W_0} et la distance 3,94 dans la catégorie d_W, ce dernier point étant justifié par le fait que dans le gaz rare voisin, Ar, pris à l'état solide, toutes les distances valent 3,83 Å.

2. La colonne tellure, sélénium, soufre, polonium.

a) *Remarques sur les interactions oscillantes et les distances correspondantes.*

Si l'on choisit dans Te et Se comme distances d'interaction la première distance plus grande que d_{cov}, on obtient dans Se pour $2\,r_0$ une valeur qui cadre mal avec l'ensemble des observations. Or, malgré l'identité des réseaux de Te et Se, les points de fusion de ces deux éléments sont très différents (452° C pour Te et 220°2 C pour Se). Avec les facteurs $F = 314{,}2$ et $302{,}1$, on obtient $N = 16/3$ et $8/3$, c'est-à-dire seize interactions par maille dans Te et huit dans Se. Nous supposons donc [voir (4)] qu'il existe dans le Se des interactions oscillantes ; il semble qu'on doive chercher la cause dans le fait que la distance d'interaction oscillante $d_{\Phi osc}$ serait située approximativement entre la distance d_Φ et $2\,r_0$. Il en résulte que le coefficient de recouvrement devrait être notablement diminué (l'excès sur l'unité serait environ la moitié, par exemple, 1,067 au lieu de 1,135 pour F = 301). Dans Se, on obtient ainsi, en considérant $e' = 3{,}46$ Å comme $d_{\Phi osc}$, $2\,r_0 = 3{,}68$ Å (proche de la valeur correspondante $2\,r_0 = 3{,}63$ Å dans le voisin As).

Ces considérations sont appuyées par le fait qu'on trouve, en effet, dans le *soufre* rhombique, dont la structure est trop compliquée pour qu'on puisse y situer exactement les interactions, outre la distance covalente ($d = 2{,}10$ et $d' = 2{,}11$ Å), trois groupes de distances qui sont à peu près dans les rapports $d_\Phi : d_{\Phi osc} : 2\,r_0$ (1 : 1,067 : 1,135).

Le tableau III réunit les différents groupes de distances avec la désignation de leur type. (Les indications *d*, *e*, *f* ne se rapportent qu'au Te et Se.)

Le tableau III contient, en outre, les différents groupes de distances du *polonium* qui cristallise dans un réseau monoclinique (voir S.B., IV, p. 4). La classification des distances, donnée dans le tableau est confirmée par celle des voisins Tl, Pb, Bi.

TABLEAU III

Distances	en Å Te	en Å Se	en Å S rh	en Å Po	Type
[vapeur ..	2,59	2,21	1,94]		d_{cov}
2 x d	2,86	2,32	2,10 2,11	2,81 3,03	d_{cov}
4 x e	3,46		3,37 (*) 3,27 3,32 3,36 3,40	3,24 3,25 3,35 3,38 3,43 3,51	d_Φ
		3,46	3,55 3,57 3,62		$d_{\Phi osc}$
diam. calc.	(*3,97*	*3,68*	~ *3,82*	~ *3,8*	$2\,r_0$ c.)
			3,82 3,89	3,82	d_{W_0}
2 x f	4,46	3,69	3,89 3,94 4,10 4,11 4,16 4,20	4,13 4,29	d_W

(*) Dans la même molécule.

3. La colonne Bi, Sb, As, P.

a) Dans Bi, Sb et As qui possèdent la même structure rhomboédrique (A 7, S. B., I, p. 25), les courtes distances *d* (voir tableau IV) sont du type d_{cov}, ce qui est confirmé par l'existence de la distance de 2,44 Å dans As à l'état gazeux. La distance sui-

vante e peut alors être considérée comme distance d'interaction d_{Φ}. Dans ce cas, la relation (3) permet de calculer les diamètres effectifs : 3,99 Å pour Bi, 3,83 Å pour Sb et 3,62 Å pour As. Toutes les autres distances observées dans le réseau dépassent notablement $2\ r_0$ sauf g = 3,77 Å dans As qu'on peut considérer comme d_{W_0}.

TABLEAU IV

Distances	en Å As	Sb	Bi	Type
[vapeur	2,44	—	—	d_{cov}
3 x d	2,51	2,87	3,10	
3 x e	3,15	3,37	3,47	d_{Φ}
	(3,63	*3,83*	*3,99*	*2 r_0 calc.)*
6 x g	3,77			d_{W_0}
		4,27	4,53	d_W
6 x f	4,14	4,50	4,73	

b) Phosphore. Dans la vapeur, la distance atomique dans une molécule est de 2,21 Å. Les courtes distances observées dans le réseau d = 2,17 et d' = 2,205 Å (S. B., III, p. 6) sont du type d_{cov}. Nous considérons comme distances d'interaction d_{Φ}, les distances ${}^{2\times}e$ = 3,31 ; ${}^{2\times}e'$ = 3,40 et ${}^{4\times}e''$ = 3,43 Å, groupées autour de $\overline{e}$ = 3,39 Å. A partir de d_{Φ} et de F (t_t = 593° C, N = 8, F = 306), on calcule le diamètre $2\ r_0$ = 3,86 Å. Les distances ${}^{2\times}f$ = 3,87 Å de double couche en double couche dans le réseau sont presqu'identiques au diamètre atomique ; elles sont donc du type d_{W_0}.

4. La colonne Pb, Sn, Ge, Si, C.

a) Dans le *plomb*, purement métallique, il n'y a pas de liaison covalente. La plus courte distance (${}^{12}d$ = 3,49 Å) est ici, comme en général dans les métaux, distance d'interaction d_{Φ}. Elle donne avec F = 300,3 le diamètre effectif $2\ r_0$ = 3,96 Å. La distance immédiatement supérieure ($e = a$ = 4,82 Å = $\sqrt{2}$. d), déterminée d'ailleurs par des raisons purement géométriques, est beaucoup plus grande que $2\ r_0$.

b) Dans l'*étain blanc*, la situation des quatre atomes à la distance d = 3,02 Å de l'atome central rappelle celle des quatre atomes à la distance d = 2,80 Å dans l'étain gris (réseau du diamant) ; il semble qu'on doive l'attribuer à la tétravalence de Sn (*). Les deux atomes à la distance e = 3,15 Å ne seraient pas liés à l'atome central comme les premiers, mais la liaison se ferait par interaction ; nous rangeons alors e dans la catégorie d_{Φ}. On en déduit avec le facteur F = 287 le diamètre atomique $2\ r_0$ = 3,53 Å.

c) *Diamant, silicium, germanium.*

Dans le réseau du type diamant de ces éléments, toutes les distances sont entièrement déterminées par les courtes distances d du type d_{cov}. On peut donc attribuer la stabilité du réseau entièrement aux liaisons covalentes. Les interactions ne pourraient intervenir que si par hasard les grandes distances e = 1,633 d correspondent à des distances d'interaction pour les atomes considérés. Ceci semble avoir lieu pour le diamant et pour Si. (Dans P et S, nous avons déjà rencontré des cas où la distance déterminée par deux distances covalentes et l'angle de valence est la distance d'interaction). En effet, en supposant pour un atome des interactions avec les six voisins situés dans les quatre plans (111), on obtient N = 24 ; le point de transformation à 2.158° K du diamant et le point de fusion à 1.687° K du silicium donne alors avec N = 24 les facteurs 440° et 344° qui s'accordent bien avec ceux des voisins. Avec les coefficients de recouvrement c_R (1,332 et 1,183), on obtient, à partir des distances $e = d_{\Phi}$ = 2,52 et 3,83 Å, les diamètres atomiques $2\ r_0$ = 3,353 Å pour le carbone et $2\ r_0$ = 4,53 pour le silicium.

Une remarquable confirmation du diamètre atomique calculé $2\ r_0$ = 3,353 pour le carbone est donnée par le fait que la distance atomique de couche en couche dans le graphite est g = 3,35 Å (donc du type d_{W_0}).

Pour Ge, le réseau ne permet de désigner d_{Φ}. La question reste ouverte.

5. La colonne Tl, In, Ga, Al.

Dans Tl hexagonal, les courtes distances d_{Φ} ($d = a$ = 3,45 et $d' = e$ = 3,40 Å) donnent avec les facteurs resp. F = 287 et 301 la même valeur pour $2\ r_0$ = 3,87 Å.

L'*indium*, tétragonal (A 6), possède quatre proches voisins avec d = 3,24 Å. Le point de fusion donne N = 2. Nous supposons donc l'existence d'interactions oscillantes, et déterminons, comme dans le cas du Se le diamètre atomique par un coefficient de recouvrement réduit. $2\ r_0$ = 3,24 × 1,069 = 3,45 Å. d_{Φ} extrapolé serait 3,03 Å. La deuxième distance e = 3,34 Å dans le réseau de In est plus

(*) D'ailleurs, la distance d = 2,80 Å est proche de celle (d = 2,87 Å) de Sb qui est sans doute du type d_{cov}. Néanmoins, elle doit avoir en même temps un caractère de d_{Φ}, puisque le point de transformation à 14° C (287° K) peut être attribué à la rupture d'une interaction oscillante avec les quatre voisins. En conservant d'ailleurs N = 1 pour les quatre distances d = 3,02 Å dans l'étain blanc et en ajoutant N = 2 pour les deux distances e = 3,15 Å, on obtient N = 3, le nombre d'interactions donné par le point de fusion de l'étain blanc.

faible que 2 r_0, contrairement à ce qu'on observe d'ordinaire, les distances autres que d_{cov} et d_Φ étant presque toujours égales ou légèrement supérieures à 2 r_0.

Le cas du *gallium* a été traité en détail, voir ([4]). N = 1 ; l'interaction permanente a lieu entre les deux voisins avec d = 2,437 Å. Avec F = 287, on en déduit 2 r_0 = 2,734 Å, valeur très voisine des distances $^{2\times}d'$ = 2,703, $^{2\times}d''$ = 2,736 et $^{2\times}d'''$ = 2,796 Å. Pour d' = 2,703 Å, il y a de très faibles interactions ; d'' et d''' sont du type d_{W_0}.

Dans l'*aluminium* (A 1), la distance d'interaction d = 2,86 Å permet de calculer à l'aide du facteur F = 380°, déduit du point de fusion à 659° C avec N = 6, le diamètre atomique 2 r_0 = 3,50 Å.

6. La colonne Hg, Cd, Zn, Mg, Be.

Dans Hg, Cd et Zn (voir tableau IV), les distances e sont très proches des valeurs calculées pour 2 r_0. Le diamètre atomique détermine donc dans ces éléments la distance de six voisins.

Tableau V

	Hg	Cd	Zn	Type
t_f en °C	— 38,83	320,9	419,4	
N	2/3	4	6	
F	287,0	297,0	282,7	
c_R	1,122	1,131	1,117	
d en Å	3,00	2,97	2,65	d_Φ
(2 r_0 .	*3,36*	*3,36*	*2,96)*	
e	3,46	3,30	2,94	d_{W_0}

Dans le *magnésium* (hexagonal compact, c/a = 1,624 ; t_f = 651° C, N = 6, F = 377, c_R = 1,227), la distance d'interaction d = 3,202 permet de calculer le diamètre orbital 2 r_0 = 3,94 Å.

Dans le *béryllium* (hex. c/a = 1,585 ; t_f = 1.278° C, N = 12, $\overline{F}$ = 448), nous supposons que les interactions entre les atomes dont les distances sont d = 2,27 et e = 2,22 Å se font avec des facteurs types F = 441 et 455 (c_R = 1,333 et 1,360) ; on obtient ainsi le même diamètre atomique 2 r_0 = 3,02 Å à partir des distances d et e.

7. Cu, Ag, Au et les métaux alcalins.

Le tableau VI contient les données qui permettent le calcul du diamètre atomique.

Dans ces métaux comme dans les métaux de transition (Ni, Co, Fe, Mn, Pd), nous attribuons les interactions aux électrons des sous-étages 3 p^6 (Cu), 4 p^6 (Ag) et 5 p^6 (Au) de sorte que l'électron s extérieur peut être considéré comme entièrement libre.

Tableau VI

	Cu	Ag	Au
t_f en °C	1083	960,5	1063
N	18	18	18
F	319,6	290,8	314,9
c_R.....	1,154	1,125	1,150
d en Å.	2,550	2,883	2,878
(2 r_0 ..	*2,94*	*3,24*	*3,31)*

Remarquons que pour les métaux de transition, le diamètre atomique peut être calculé d'une manière analogue. Ces métaux étant tous compacts, la plus courte distance détermine toutes les autres par des conditions géométriques ; cela n'aurait donc pas grande signification de vouloir comparer ces distances à un diamètre calculé.

Les valeurs relatives aux *métaux alcalins* sont données au tableau VII. Nous supposons uniformément N = 1 [le facteur F suit la courbe générale des facteurs en fonction de Z ([5])]. A cause du grand nombre (8) d'atomes voisins à égale distance, il faut bien admettre des interactions oscillantes. Nous calculerons donc 2 r_0 avec un coefficient de recouvrement réduit, comme pour Se et In. Pour Li, 2 r_0 atteint presque la distance e = a (arête du cube centré), pour les autres métaux 2 r_0 reste largement en dessous de a. (Nous jugeons que cette détermination de 2 r_0 dans les métaux alcalins reste douteuse.)

Tableau VII

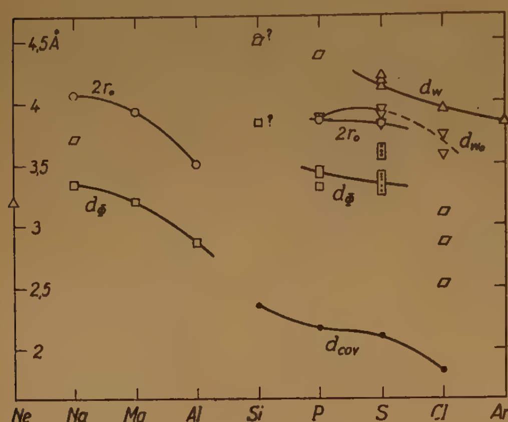
	Li	Na	K	Rb	Cs
t_f en °C	180	97,7	63,5	38,8	28,4
N	1	1	1	1	1
F	453	370,8	336,6	311,9	301,5
c_R	1,357	1,218	1,173	1,146	1,135
$d = d_{\Phi o,c}$	3,04	3,71	4,61	4,87	5,24
$d_{\Phi extr.}$	2,58	3,35	4,24	4,54	4,91
(2 r_0	*3,50*	*4,08*	*4,97*	*5,20*	*5,57)*
$e = a$	3,51	4,28	5,32	5,62	6,05

V. REMARQUES SUR LA VARIATION DES DIFFÉRENTES ESPÈCES DE DISTANCES POUR LES DIFFÉRENTES LIGNES DU SYSTÈME PÉRIODIQUE

Les graphiques 1 à 4 réunissent les diverses espèces de distances pour les atomes des lignes horizontales

du tableau périodique. Ils permettent de faire les remarques générales suivantes :

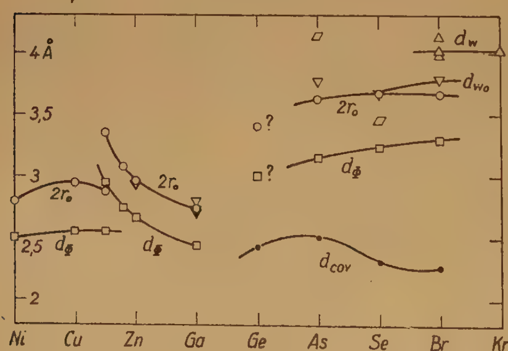
1. La *continuité des courbes* représentant les distances d'interaction d_Φ est assez bonne pour la série Au-Po (graphique 4), très bonne pour la série Ag-I (graphique 3). Dans la série Cu-Br (graphique 2) une assez forte discontinuité se fait remarquer entre Ga et As ; elle est très forte pour la série Na-Cl entre Al et P. Il en résulte que pour Ge et Si où le réseau cristallin n'a pas permis de déterminer sans ambiguïté une distance d'interaction, l'ensemble des d_Φ des voisins ne le permet pas non plus.



Graphique 1.

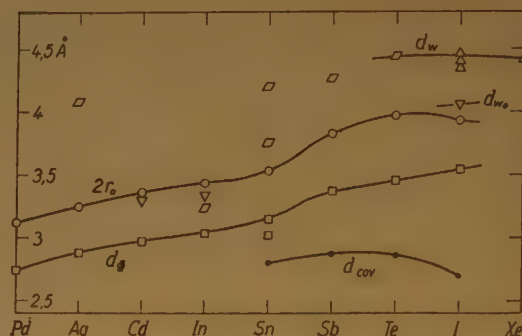
2. Le coefficient de recouvrement c_R étant peu variable, il est évident que les courbes des diamètres atomiques c_R. $d_\Phi = 2\ r_0$ suivent assez exactement celles des d_Φ. Les distances d_{W_0}, observées dans les réseaux cristallins pour P, S ; Zn, Ga, Br ; Cd, In, I ; Hg, Po sont situées au voisinage de ces courbes.

Les courbes relatives aux d_W rejoignent bien les distances atomiques des gaz rares.



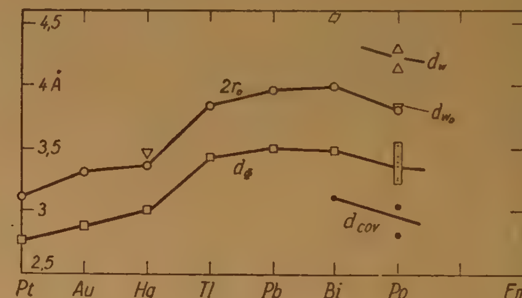
Graphique 2.

3. Les courbes des distances covalentes d_{cov} sont bien continues pour les séries Si-Cl, Ge-Br et Sn-I ; pour les éléments lourds, la courbe est seulement indiquée par les deux points Bi et Po.



Graphique 3.

4. Il est important de comparer les deux espèces de courtes distances d_{cov} et d_Φ. Tandis que leur différence $d_\Phi - d_{cov}$ reste à peu près constante dans la série P-Cl, elle diminue notablement du brome vers l'arsenic, et sensiblement de l'iode vers l'étain. Dans l'étain même d_{cov} et d_Φ deviennent du même ordre de grandeur.



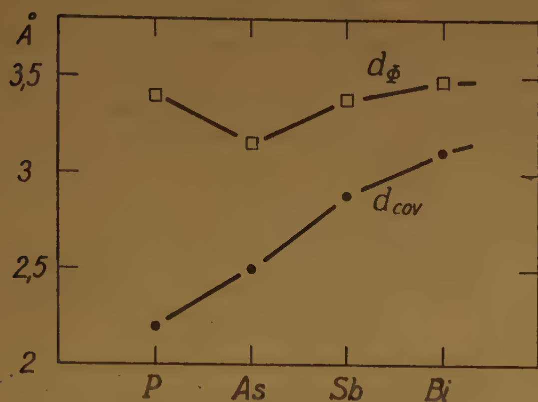
Graphique 4.

5. Dans le graphique 5, nous réunissons encore les d_Φ et d_{cov} de la colonne P-Bi. On y voit que les d_Φ restent assez constantes, les d_{cov}, par contre, augmentent fortement avec Z ; puisque la force des liaisons covalentes diminue très fortement avec l'augmentation des distances, on comprend que pour les éléments lourds les liaisons par covalence ne jouent presque plus de rôle. C'est la raison pour laquelle nous ne trouvons pour Pb que des distances d'interaction.

6. **Remarque particulière concernant Ni, Cu, Zn, Ga.**

En ajoutant au graphique 2 les distances d'interaction de CuZn (cube centré) et de $CuZn^3$ suivant

leur concentration moyenne en électrons de valence, on constate que les distances dues à des interactions entre couches profondes sont à peu près constantes



Graphique 5.

pour Ni, Cu et CuZn, celles dues à des interactions entre électrons extérieurs 2,95 Å pour CuZn, 2,84 Å pour $CuZn^3$ et 2,66 Å pour Zn et 2,44 Å pour Ga se situant sur une courbe fortement descendante.

VI. EXTENSION A L'ÉTAT CRISTALLIN EN GÉNÉRAL, A L'ÉTAT AMORPHE ET A L'ÉTAT LIQUIDE

1. d_Φ, d_{W_0} et d_W dans quelques sels et combinaisons covalentes.

Dans ce domaine, une recherche systématique est encore à faire ; nous ne citons que quelques exemples.

Dans les sels du type $CdCl^2$, il n'y a entre les halogènes que de faibles forces de répulsion ioniques et de faibles forces d'attraction de Van der Waals. Dans les sels de l'iode, les distances I-I sont échelonnées entre les valeurs 3,9 et 4,5 Å, c'est-à-dire exactement entre le diamètre atomique $2\ r_0 =$ 3,93 Å et d_W. Pour le brome, ces distances, situées entre 3,7 et 3,8 Å sont plus proches de $2\ r_0 = 3{,}67$ Å. Le groupe de distances pour Cl-Cl entre 3,53 et 3,8 Å permet donc de conclure à un diamètre atomique de 3,5 Å environ, diamètre qui n'a pas pu être déterminé par le réseau du chlore lui-même.

Dans les combinaisons du type NiAs, les distances Se-Se et As-As sont très voisines d'une distance moyenne de 3,63 et 3,64 Å ; étant très proches des diamètres 3,68 et 3,63 Å, elles sont donc du type d_{W_0}. Pour les combinaisons de Ge, il y a deux groupes l'un de 3,40 Å, l'autre autour de 3,95 Å ; si nous considérons les distances du premier groupe comme d_{W_0} et celles du second comme d_W et si nous admettons $d_{W_0} \cong 2r_0$, nous en déduisons pour Ge un diamètre atomique égal à 3,4 Å et une distance d'interaction $d_\Phi = 3{,}0$ Å, valeurs que nous n'avons pu déterminer à partir de l'élément lui-même.

D'autre part, nous trouvons dans certaines combinaisons à côté des d_{W_0} aussi des distances d'interactions d_Φ. Dans les combinaisons de Te du type $CdCl^2$, un groupe autour de 3,9 Å du type d_{W_0} est très voisin de $2\ r_0 = 3{,}95$ Å de Te ; l'autre groupe de 3,40 Å coïncide avec la distance d'interaction $d_\Phi = 3{,}40$ Å dans Te métallique.

2. Apparition d'une distance de l'ordre du diamètre atomique dans des corps amorphes.

Les distances ${}^{3\times}d = 2{,}87$ Å et ${}^{6\times}g = 4{,}44$ Å de l'antimoine à l'état cristallin, distances dues à des liaisons covalentes et à l'angle de valence, sont à peu près les mêmes à l'état amorphe [6]. Mais les distances ${}^{3\times}e = 3{,}37$ Å, interprêtées comme distances d'interactions d_Φ en sont complètement absentes. A leur place, apparaît une nouvelle distance ${}^{3\times}d_{W_0} =$ 3,85 Å, presqu'identique au diamètre calculé $2\ r_0 =$ 3,83 Å.

Le même fait se montre dans l'arsenic [7] : la distance ${}^{3\times}e = 3{,}15$ Å (d_Φ) du cristal fait complètement défaut dans le corps amorphe et l'apparition d'une distance de l'ordre du diamètre atomique $2\ r_0 = 3{,}63$ Å est mise en évidence par le fait que le nombre 6 de distances qui dans le cristal se trouvent par hasard dans la même région (${}^{6\times}g = 3{,}77$ Å) devient égal à 9 (${}^{9\times}d = \sim 3{,}7$ Å) dans le corps amorphe.

Ces corps amorphes sont donc caractérisés par *l'absence* d'interaction Φ. Ils sont formés par juxtaposition par des forces de Van der Waals des couches dont la cohérence est uniquement assurée par des liaisons covalentes et qu'on peut considérer comme macromolécules. Si cette juxtaposition est conditionnée par le diamètre atomique $2r_0$, les nouvelles distances doivent être de l'ordre de ce diamètre ce qui est le cas.

3. Importance du diamètre atomique dans les liquides.

Souvent, on attribue au liquide une structure quasi-cristalline. Cette opinion repose sur la fréquence de plusieurs distances peu différentes dont nous donnons ici une interprétation en rapport avec l'existence d'un diamètre atomique effectif.

C'est seulement pour Al et Au liquides qu'on observe un nombre de voisins (11) comparable à celui observé à l'état solide (12) ; les distances sont : dans Al solide et liquide 2,86 et 2,96 Å, dans Au solide et liquide 2,88 et 2,86 Å. *Le recouvrement est donc conservé à l'état liquide.*

Dans Zn et Ga, par contre, où les distances d_Φ sont 2,65 et 2,45 Å, les distances dans le liquide sont $^{11\times}2,94$ et $^{11\times}2,77$ Å, très proches des diamètres 2 r_0 calculés 2,95 et 2,73 Å. Dans ces deux métaux, c'est donc principalement le diamètre atomique effectif qui détermine les distances. Dans Hg, on trouve à l'état cristallin les distances $^{6\times}d_\Phi = 3,00$ Å et $^{6\times}d_{W_0} = 3,46$ Å. Cette dernière est de l'ordre du diamètre atomique calculé (2 r_0 = 3,36 Å) ; à l'état liquide les d_Φ sont conservées, on a $^{6\times}d_\Phi = 2,96$ Å, mais les d_{W_0} sont en nombre inférieur, avec $^{4\times}d_{W_0} =$ 3,44 Å.

Dans le phosphore blanc liquide aussi on trouve, à côté de la distance covalente, une distance d = 3,90 Å, proche du diamètre calculé à partir du phosphore rouge 2 r_0 = 3,85 Å.

Un comportement particulier s'observe dans Cd, In, Tl, Pb [8]. Dans les liquides, on trouve d'abord les distances de recouvrement ($^{8\times}3,05$; $^{8\times}3,17$; $^{8\times}3,30$ et $^{8\times}3,40$ Å) comparables aux distances d'interaction dans le cristal ($^{6\times}2,97$; $^{4\times}3,24$; $^{12\times}3,40$ et $^{12\times}3,49$ Å). Mais on trouve encore des distances (3,95 ; $^{4\times}3,88$; $^{4\times}4,22$ et $^{4\times}4,37$ Å) qui dépassent nettement les diamètres calculés (3,35 ; 3,46 ; 3,87 et 3,96 Å) ; nous les rangeons donc dans la catégorie des distances d_W produites par de faibles forces de Van der Waals.

Il nous semble donc logique d'admettre que les agents physiques (liaison covalente, recouvrement, contact de diamètres atomiques et faibles forces de Van der Waals) qui déterminent les différentes espèces de distances, sont les mêmes à l'état cristallin comme à l'état amorphe ou liquide ; l'état cristallin restant caractérisé par l'existence d'un ordre à grande distance dans l'établissement duquel n'interviennent, selon nous, que les interactions Φ.

VII. CONCLUSION

La possibilité de calculer un diamètre atomique effectif à partir d'une distance d'interaction nous a incité à comparer différentes espèces de distances pour de nombreux éléments ; ces distances sont : la distance covalente bien connue, la distance d'interaction résultant d'un recouvrement déterminé des couches électroniques en interaction, la distance d_{W_0} (valeur proche du diamètre atomique effectif) et finalement la distance d_W due à de faibles forces de Van der Waals et supérieure de quelques dixièmes d'angström au diamètre atomique effectif.

Ce point de vue a été confirmé par la continuité des courbes représentant les diverses espèces de distances à travers le système périodique (cependant des discontinuités se montrent pour Si et Ge) et rend possible une classification des distances dans différentes combinaisons, comme nous en avons donné quelques exemples.

Cette étude permet de mieux comprendre l'état amorphe et l'état liquide : dans le premier état, la disparition de la distance d'interaction démontre qu'il n'y a plus d'interaction entre les macromolécules ; leur juxtaposition se fait à une distance égale au diamètre atomique effectif.

Dans l'état liquide où quelques éléments seulement ont été bien étudiés, les quatre mêmes espèces de distances sont observées. On peut en conclure que d'une manière générale l'atome oppose à l'approche de ses voisins plusieurs barrières bien distinctes. Ce sont elles qui contribuent à la détermination de la structure de la matière tout aussi bien à l'état cristallin qu'à l'état amorphe ou liquide.

Il importe de souligner qu'en général le coefficient de recouvrement reste le même à l'état solide et à l'état liquide. La différence essentielle entre ces deux états résiderait donc dans la disparition des interactions Φ à l'état liquide.

BIBLIOGRAPHIE

(1) V. M. Goldschmidt. — *Geochem. Verteilungsgesetze*, 1926 ; *Z. phys. Chem.*, 1928, **133**, p. 397.
(2) L. Pauling. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, **49**, p. 765.
(3) W. H. Zachariasen. — *Z. Krist.*, 1931, **80**, 137.
(4) R. Forrer. — *J. Chim. Phys.*, 1949, **46**, p. 561.
(5) R. Forrer. — *J. de Phys.*, 1937, **8**, p. 241.
(6) H. Richter. — Sous presse.
(7) H. Richter et G. Breitling. — *Z. f. Naturforsch.*, 1951, **6**, 721.
(8) H. Hendus. — *Z. f. Naturforschung*, 1947, **2 a**, p. 505.

PHOTOGENÈSE ULTRA-VIOLETTE DE LA SILICE FONDUE SOUMISE AU BOMBARDEMENT DES PARTICULES DU POLONIUM

par R. H. BUSSO et M. LAUTOUT

Manuscrit reçu le 9-7-52

L'effet chimique des particules α a fait l'objet de nombreux travaux. On a, en particulier, signalé (1) que leur action, sur une couche d'eau d'épaisseur inférieure à 32 μ, était capable de provoquer une émission de rayonnement ultra-violet.

Il nous a paru intéressant de préciser la nature de ces effets en les étudiant au moyen de photocompteurs à l'iodure cuivreux dont la courbe de sensibilité spectrale s'étend environ de 2.000 Å à 3.000 Å, avec un maximum très accentué vers 2.350 Å. Les expériences précédemment citées comportent l'emploi de quartz comme support du film d'eau. Les recherches faites par l'un de nous sur la phosphorescence de la silice fondue nous ont amenés à penser au rôle possible du quartz dans les effets enregistrés.

Dans une première série d'expériences, nous avons donc placé une source de polonium de 20.000 U.E.S. à des distances variant de 0 à 20 centimètres d'un disque de quartz fondu. La variation de l'intensité de l'émission ultra-violette produite en fonction de la distance est représentée sur la figure 1. On observe un maximum situé à un centimètre de la plaque de quartz.

Pour interpréter ce maximum, nous avons décomposé la courbe obtenue en deux autres courbes (I) et (II). La courbe (I) représenterait la décroissance de l'émission du quartz lorsque la distance quartz polonium augmente. Elle couperait l'abscisse à quatre centimètres (libre parcours des particules α dans l'air). La linéarité de cette courbe est basée, d'une part, sur l'hypothèse selon laquelle l'émission du quartz fondu est proportionnelle à l'énergie cinétique des particules (ce qui semble justifié, comme nous le signalerons ci-dessous) et, d'autre part, sur l'emploi d'un faisceau parfaitement parallèle. La courbe (II) correspondrait à la variation de l'émission ultra-violette de l'air soumis au rayonnement. Elle passerait nécessairement par l'origine (2). La portion AB de cette courbe correspond à la différence entre la courbe expérimentale et la courbe (I). La partie BC serait la courbe de l'émission dans l'air, au-delà de 4 centimètres pour un faisceau parfaitement canalisé. Pour obtenir expérimentalement l'allure de la courbe (I), nous avons placé contre une plaque de quartz une feuille d'aluminium équivalente comme pouvoir d'arrêt à 2,40 centimètres d'air ; on élimine ainsi le rayonnement ultra-violet émis par l'air, les particules α atteignant

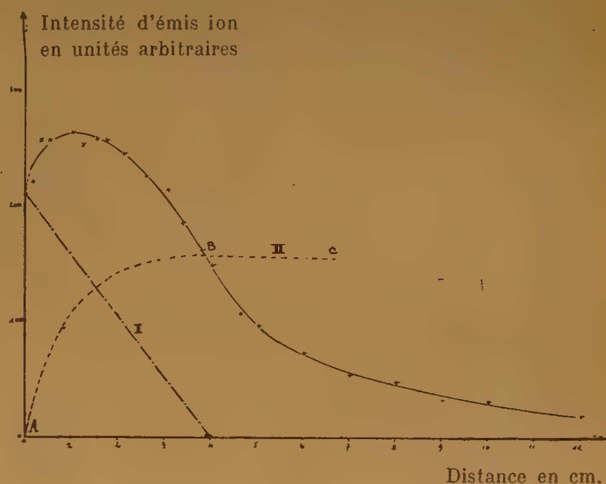


Fig. 1.

toujours le quartz. Les résultats obtenus sont représentés par la courbe de la figure 2.

Les résultats obtenus avec une feuille d'or sont similaires. Cette expérience élimine, d'autre part, l'objection qui consisterait à supposer que l'émission ultra-violette enregistrée en l'absence d'air serait due non au quartz, mais à la surface du polonium.

Par ailleurs, le polonium étant placé à deux millimètres d'un disque de silice fondue dans un appareil à vide, la variation de l'émission ultra-violette en

(1) P. I. Dee et E. W. T. Richard, *Nature* (1951), **168**, p. 736.

(2) R. Audubert et Mme S. Lormeau, *C. R.* (1949), **228**, 318-320.
Mme S. Lormeau, *C. R.* (1950), **230**, 956-957.

fonction de la pression, entre 760 mm. et 10^{-4} mm. est représentée par le tableau I suivant :

Pression en mm. Hg....	760	375	305	130	71	22	6	1	10^{-2}	10^{-4}
Nbre de décharges par minute	376	296	278	202	190	154	128	116	94	100

L'émission enregistrée diminue avec la pression, puis conserve une valeur constante correspondant à l'excitation du quartz. On peut montrer, en partant des résultats obtenus par M. R. AUDUBERT et Mme LORMEAU (suivant lesquels l'émission de l'air est proportionnelle à la racine carrée de la pression) que si l'on ajoute à l'émission du quartz dans le vide l'émission de l'air à une pression déterminée, on retrouve très sensiblement la valeur de l'émission globale enregistrée à cette pression.

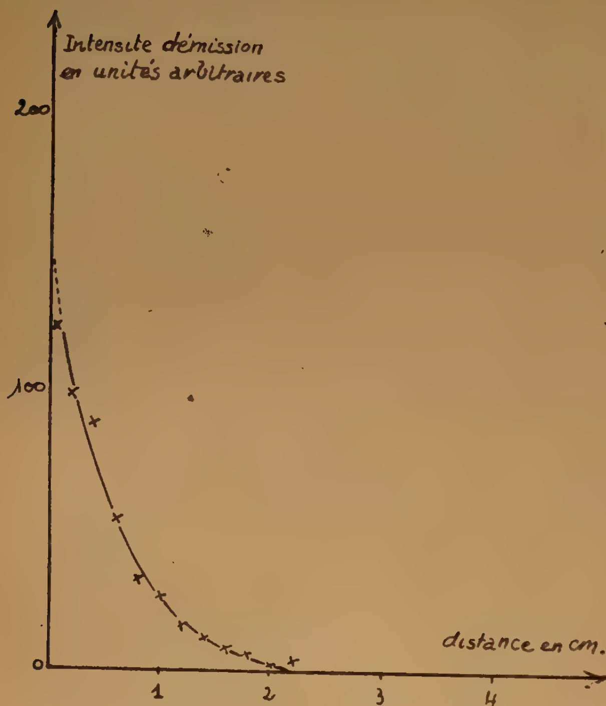


Fig. 2.

Enfin, nous avons cherché à savoir si l'eau soumise au rayonnement α émettait de l'ultra-violet dans le domaine de sensibilité de nos photo-compteurs. La source de polonium étant disposée à 0,2 cm. d'un disque de quartz recouvert d'une feuille d'aluminium de 9 μ d'épaisseur, l'intensité enregistrée était de 38 décharges par minute. L'introduction, entre la feuille d'aluminium et le quartz, d'une couche d'eau d'environ deux centimètres d'épaisseur n'a permis d'enregistrer aucune émission. Cette dernière expérience prouve également que l'aluminium bombardé par les particules du polonium n'émet pas de rayonnement ultra-violet en quantité décelable.

A l'aide de ces résultats, on peut essayer de calculer approximativement le rendement photogénique défini par le nombre de photons émis quand une particule α est complètement absorbée par la silice fondue. L'émission enregistrée pour une pression de 1.10^{-4} mm. de Hg est 100 impulsions par minute. On admet que la source de Po étant pratiquement au contact de la silice, cette dernière absorbe tous les hélions émis. D'autre part, étant donné l'angle solide, le photocompteur n'enregistre que le tiers de l'émission totale de la silice excitée. L'émission du quartz est alors : $\frac{100 \times 3 \times 10^5}{60} = 5.10^5$ photons par seconde. Le facteur 10^5 représentant la sensibilité de la cellule photoélectrique utilisée.

La source de Po de 20.000 U.E.S. émet $5,52.10^8$ particules α par seconde (qui produiraient dans l'air : $8,4.10^{13}$ paires d'ions). Le rendement photogénique se chiffre par : $\frac{5.10^5}{5,52.10^8}$, soit entre 1.10^{-4} et 1.10^{-3} photons par hélion (ou par comparaison $\frac{5.10^5}{8.10^{13}} = 6.10^{-9}$ photons par paire d'ions). On peut exprimer aussi le rendement par électrons-volts si l'on se rappelle que l'énergie cinétique totale d'un hélion est de $5,3.10^6$ e.v. et qu'un photon correspondant à la sensibilité maximum de notre cellule (2.300 Å) équivaut à une énergie de 5,3 e.v. :

$\frac{5 \times 10^5 \times 5,3}{5,52.10^8 \times 5,3.10^6}$, soit environ 10^{-9} photons par e.v.

ERRATUM

(article Rousset, Lochet et Mlle Pouchat)

Page C 49, 2ᵉ colonne, 21ᵉ ligne, lire : ...n à $+ \delta n$, au lieu de : ...n à $+ \delta n$ n...

Page C 49, 2ᵉ colonne, 33ᵉ ligne, lire : égale à $KT/2$, au lieu de : égale à kT.

Page C 50, 1ʳᵉ colonne, 1ʳᵉ formule, lire : ... $= RT \ln a_2 + \overline{F_2^o}$, au lieu de : ... $+ \overline{F_2}$.

Page C 50, 1ʳᵉ colonne, 9ᵉ ligne, lire : R_c, au lieu de : R.

Page C 50, 1ʳᵉ colonne, 14ᵉ ligne, lire : $\frac{\partial \varepsilon}{\partial n}$, au lieu de : $\frac{\delta \varepsilon}{\delta n}$.

Page C 50, 2ᵉ colonne, 10ᵉ ligne, lire : $c = \frac{nM}{\Delta V}$, au lieu de : $c = \frac{nM}{\Delta v}$.

Page C 50, dans la formule qui suit, lire :

$$... = 4 \left(\frac{\mu - \mu_o}{c}\right)^2 \mu_o^2 ..., \text{ au lieu de : } 4 \; \frac{\mu - \mu_o}{c} \mu_o^2 ...$$

Page C 50, 2ᵉ colonne, lire : $m_\pm = \left(\nu_+^{\nu+} . \nu_-^{\nu-}\right)^{1/\nu} m$, au lieu de : $m_\pm = \left(\nu_+^{\nu+} + \nu_-^{\nu-}\right)^{1/\nu}$

Page C 50, dernière formule, lire :

$$R_c = \frac{2n^2}{\lambda^4 N} \left(\frac{\mu - \mu_o}{c}\right)^2 \mu^2 ... \text{ au lieu de } R_c = \frac{2n^2}{\lambda^4 n} \left(\frac{\mu - \mu_o}{c}\right) \mu_o^2 ...$$

Page C 52, 1ʳᵉ colonne, 8ᵉ ligne, lire :

$$\frac{2\pi^2}{\lambda^4 N} \left(\frac{\mu - \mu_o}{c}\right)^2 \omega_o^2 \text{ au lieu de : } \frac{2\pi^2}{\lambda^4 N} \left(\frac{\mu - \mu_o}{c}\right) \mu_o^2$$

Page C 52, 2ᵉ colonne, lire : $y_1 = ...$, au lieu de Y_1.
$y_2 = ...$, au lieu de Y_2.
$y_3 = ...$, au lieu de Y_3.

Page C 54, 1ʳᵉ colonne, lire : $(\Sigma r_s - \Sigma r_c)/\Sigma r_c$, au lieu de : $\Sigma r_s - \Sigma s_c/\Sigma r_c$.

ÉTUDE DU TEMPS DE RELAXATION DE L'EFFET KERR EN COURANT ALTERNATIF

par H. BENOIT
Centre d'Etudes de Physique macromoléculaire, Strasbourg

Manuscrit reçu le 24-6-52

SOMMAIRE

Nous avons réalisé un appareil permettant de mesurer en courant alternatif la valeur instantanée de la biréfringence et son déphasage par rapport à la tension appliquée.

Avec ce montage, nous avons étudié une solution de virus de la mosaïque du tabac pour des fréquences comprises entre 25 et 20.000 cycles par seconde. Ceci nous a permis de donner pour la première fois une vérification des théories de la biréfringence en courant alternatif. Nous avons ainsi pu mettre en évidence le mécanisme de l'orientation et mesurer la constante de diffusion de rotation des particules de virus. La valeur trouvée est en bon accord avec les valeurs déterminées par d'autres méthodes.

Introduction.

De nombreux auteurs ([1], [2], [3]) ont étudié la biréfringence électrique en courant alternatif des suspensions colloïdales, mais les résultats obtenus semblent assez contradictoires ; c'est ainsi qu'on a souvent parlé de « biréfringence anormale ». Nous nous sommes donc proposé d'étudier ce phénomène de façon systématique afin de mettre en évidence les lois qui permettent d'en rendre compte.

Avant de décrire l'appareil que nous avons utilisé et les mesures que nous avons effectuées, nous rappellerons brièvement les résultats théoriques que donne, dans ce cas, l'application des lois classiques de la diffusion brownienne ; cette théorie développée par TUMMERS ([4]) et GUTTON ([5]) se trouve exposée dans un mémoire de PETERLIN et STUART ([6]) et c'est sous la forme que ces derniers lui ont donnée que nous en rappellerons les grandes lignes.

Théorie de la biréfringence électrique en champ alternatif.

Considérons un milieu formé de particules soumises à un champ de force. On sait que la fonction de répartition f des orientations des molécules au temps t est solution de l'équation différentielle qui exprime les lois générales du mouvement brownien :

$$\nabla^2 f + \frac{1}{kT} \operatorname{div} f \, \overrightarrow{\operatorname{grad} w} = \frac{1}{D} \frac{\partial f}{\partial t} \tag{1}$$

Dans cette expression, k est la constante de BOLTZMANN, T la température absolue, w l'énergie des particules à un instant donné et D leur constante de diffusion de rotation, fonction de leur volume, de leur allongement et de la viscosité du milieu.

Pour déterminer f et ensuite la biréfringence du milieu au temps t, il suffit de porter dans cette équation la valeur de w correspondant au mécanisme d'orientation adopté puis d'intégrer en tenant compte des conditions du problème.

Or, quand on fait la théorie moléculaire de l'effet KERR, on envisage en général deux mécanismes pour l'orientation d'une molécule :

1) Orientation par action du champ sur un moment électrique permanent porté par la molécule.

2) Orientation due à l'anisotropie électrique de la molécule.

Ces deux mécanismes coexistent en général mais, comme le terme dû au moment permanent est grand devant celui qui est dû à l'anisotropie, on peut traiter séparément les deux cas.

Pour ceci, nous supposerons que le champ appliqué à la solution est de la forme : $E = E_{ef} \sqrt{2} \cos \omega t$ où $\omega = 2 \pi N$, N étant la fréquence du champ alternatif; et nous appellerons Δn_0 la différence entre les indices du milieu suivant la direction du champ appliqué et suivant la direction perpendiculaire lorsqu'il est soumis au champ constant E_{ef}.

En portant successivement dans l'équation (1) les valeurs de w correspondant aux deux mécanismes d'orientation envisagés, on peut intégrer l'équation

différentielle et on trouve pour la biréfringence Δn au temps t les expressions suivantes :

1) si l'orientation est due à un moment permanent porté par les molécules :

$$\Delta n = \Delta n_0 \left[\frac{1}{1 + \frac{9}{4}\omega^2\tau^2} + \frac{\cos(2\omega t - \delta_2)}{\sqrt{1+\omega^2\tau^2}\sqrt{1+\frac{9}{4}\omega^2\tau^2}} \right]$$

où $\tau = \frac{1}{3D}$ et où δ_2 est défini par la relation :

$$\operatorname{tg} \delta_2 = \frac{5\omega\tau}{2 - 3\omega^2\tau^2}$$

2) si l'orientation est uniquement provoquée par un moment induit, on obtient :

$$\Delta n = \Delta n_0 \left[1 + \frac{\cos(2\omega t - \delta_1)}{\sqrt{1 + \omega^2\tau^2}} \right]$$

δ_1 étant défini par la relation : $\operatorname{tg} \delta_1 = \omega\tau$.

On voit que, dans les deux cas, la biréfringence oscille entre deux valeurs extrêmes qui sont fonction de la fréquence du champ appliqué et qui se confondent quand cette fréquence augmente indéfiniment. Dans le premier cas, la biréfringence tend vers zéro, tandis que, dans le second, elle tend vers la valeur moyenne Δn_0. Les figures 1 et 2 représentent

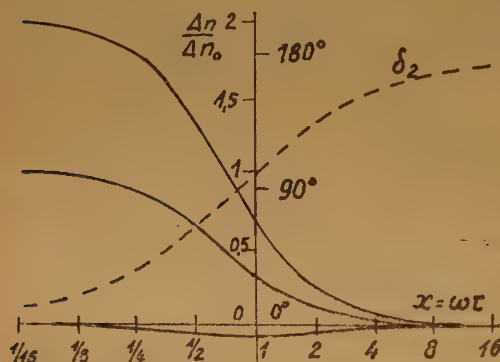


Fig. 1. — Orientation par moment permanent.
Trait plein : biréfringence maximum, minimum et moyenne.
Pointillé : déphasage entre la biréfringence et le champ appliqué.
En abscisse : fréquence du champ appliqué.

graphiquement en fonction de log $\omega\tau$ les valeurs extrêmes de $\frac{\Delta n}{\Delta n_0}$, ainsi que la valeur de δ, la figure 1 dans le cas de l'orientation par moment dipolaire, la figure 2 dans celui de l'orientation par moment induit.

On voit que l'allure de ces courbes est entièrement différente et que leur détermination expérimentale permettrait la détermination de τ, donc de la constante de diffusion de rotation de la substance étudiée.

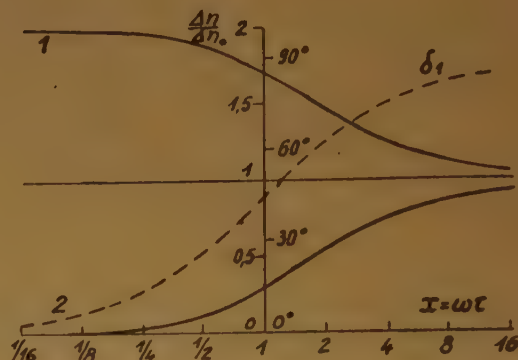


Fig. 2. — Orientation par moment induit.
Trait plein : biréfringence maximum, minimum et moyenne.
Pointillé : déphasage entre la biréfringence et le champ appliqué.
En abscisse : fréquence du champ appliqué.

I. Montage expérimental.

Pour déterminer si la théorie que nous venons d'énoncer s'applique au problème que nous nous sommes posé, il faut pouvoir mesurer, en fonction de la fréquence, la biréfringence maximum, la biréfringence minimum ainsi que le déphasage. Nous avons donc réalisé un appareil permettant la détermination de ces quantités et dont le schéma est représenté sur la figure 3.

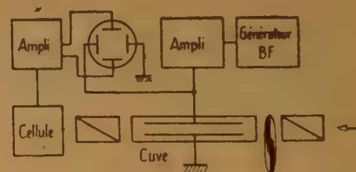


Fig. 3. — Schéma de principe de l'appareil.

Une source lumineuse (lampe à incandescence) envoie un faisceau parallèle étroit à travers une cellule de Kerr, placée entre deux nicols croisés.

Un générateur B.F. fournit une tension sinusoïdale dont on peut faire varier la fréquence. Il est suivi d'un amplificateur dont la sortie est reliée directement aux bornes de la cuve et aux plaques de déflexion horizontale d'un oscilloscope.

Une cellule photoélectrique à multiplicateur d'électrons P est placée derrière l'analyseur, elle est suivie



Fig. 4. — Oscillogramme obtenu en observant du nitrobenzène : fréquence 10.000, tension appliquée 500 volts efficace.

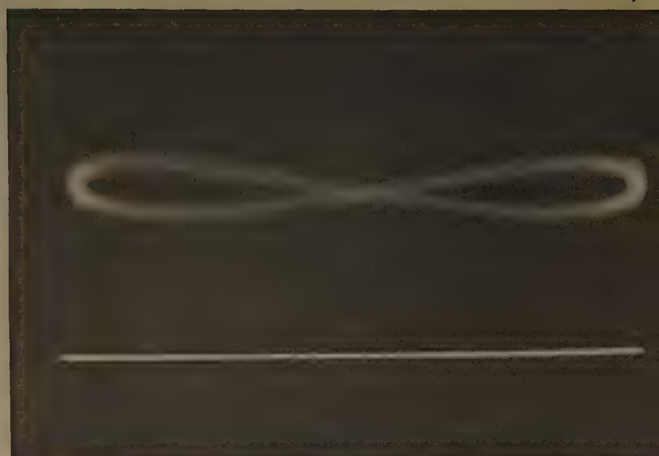


Fig. 6. — Biréfringence de la même solution pour N = 200.

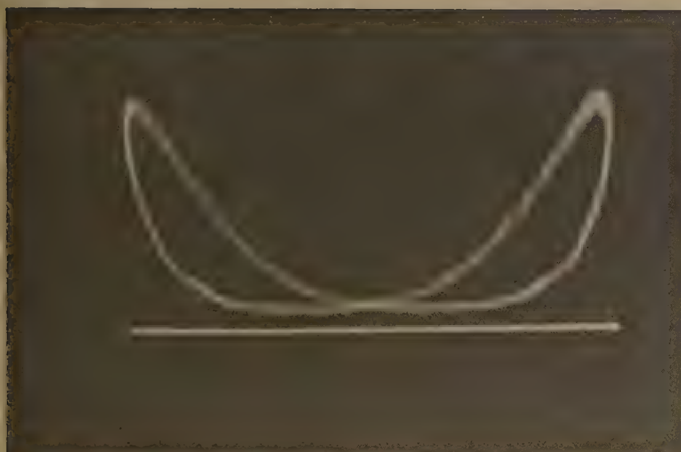


Fig. 5. — Biréfringence d'une solution de virus de la mosaïque du tabac, 10 mg. par 100 cc. N = 50.

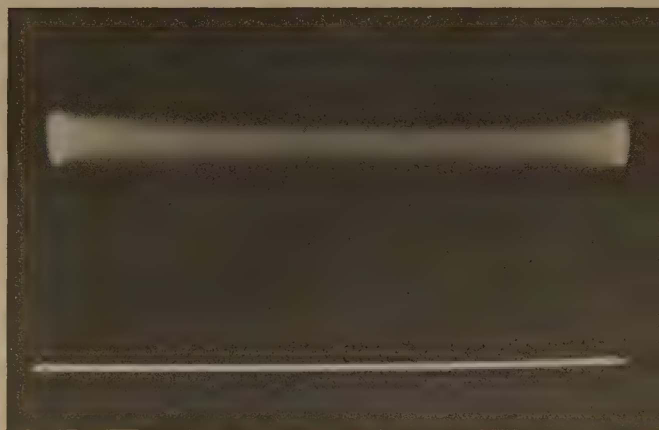


Fig. 7. — Biréfringence de la même solution pour N = 20.000.

d'un amplificateur à large bande passante (20 cycles à 6 mégacycles) sans distorsion de phase ; la sortie de cet amplificateur est reliée aux plaques de déviation verticale de l'oscillographe. Le tube que nous avons utilisé est un tube à fond plat et à spot bleu ; il fonctionne avec une tension de post-accélération de 3.000 volts, ce qui permet de photographier facilement les oscillogrammes obtenus.

Dans ces conditions, on obtiendra sur l'écran de l'oscillographe une courbe analogue à une courbe de LISSAJOUS d'ordre 2, car la lumière est modulée à une fréquence double de la fréquence de la tension excitatrice. Pour déduire de ces courbes la valeur de la biréfringence Δn, il faut connaître l'origine, c'est-à-dire l'ordonnée sur l'écran de l'oscilloscope du trait correspondant à $\Delta n = 0$. Pour cela, nous avons utilisé l'artifice suivant : un disque tournant est placé sur le trajet du faisceau lumineux et permet d'interrompre ce dernier environ 100 fois par seconde. Dans ces conditions, au moment où le faisceau est interrompu, le spot décrit une droite horizontale qui coïncide avec la droite $\Delta n = 0$, si l'on néglige toutefois la lumière parasite due au fait que l'extinction entre nicols croisés n'est pas totale.

La figure 4 montre, par exemple, l'oscillogramme obtenu dans ces conditions avec du nitrobenzène. Le champ appliqué a une valeur de l'ordre de 1.500 v. par cm. et la fréquence de 10.000 cycles par seconde. On voit que la biréfringence s'annule en même temps que la tension, ce qui correspond bien aux résultats théoriques dans le cas où la fréquence du champ électrique est très petite devant la constante de diffusion de rotation de la substance étudiée, constante qui est de l'ordre de 10^9 sec^{-1} [7].

II. Mesures.

Nous avons utilisé comme modèle une suspension de virus de la mosaïque du tabac dans l'eau distillée. On sait que, d'une part, ces solutions présentent un effet KERR considérable [8] et que, d'autre part, on peut mesurer les dimensions des particules au microscope électronique ce qui permet de vérifier les résultats expérimentaux. C'est ainsi que l'on a utilisé ces solutions pour vérifier les théories de la biréfringence d'écoulement [9] de la diffusion de la lumière [10, 11] et de l'effet KERR en impulsions rectangulaires de tension [12]. Toutes ces expériences montrent que le comportement de ces solutions est absolument normal aux faibles concentrations ; nous nous sommes donc contentés d'étudier deux solutions respectivement à 10 et 5 mg. par 100 cc. Les résultats obtenus étant, aux erreurs d'expériences près, identiques, nous nous contenterons de reproduire ici ceux qui sont relatifs à la première série d'expériences. Nous avons fait varier la fréquence du champ alternatif appliqué à la cellule entre 20 et 20.000 cycles par seconde et les figures 5, 6 et 7 montrent les oscillogrammes obtenus pour N = 50, N = 200, N = 20.000. On voit tout de suite, de façon qualitative, que le déphasage entre la tension appliquée et la biréfringence observée prend des valeurs notables et que, quand la fréquence croît, la biréfringence reste constante et différente de 0. Ceci nous conduit à conclure que le couple d'orientation est du type « par moment induit » et non « par moment permanent », ce qui vérifie le résultat que nous avions obtenu en étudiant l'effet KERR de ces suspensions par une autre méthode [12].

Pour vérifier la théorie de façon plus quantitative, il nous faut tracer pour une valeur constante de E_{ef} les courbes Δn max., Δn min. et δ en fonction de la fréquence. Pour cela, nous mesurons sur un cliché agrandi dans un rapport connu les trois quantités y_1, y_2, y_3 correspondant à l'ordonnée du point le plus haut, du point le plus bas et du point d'intersection des deux boucles d'une courbe de LISSAJOUS (fig. 8). D'autre part, on peut mesurer

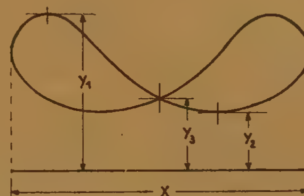


Fig. 8.

en faisant tourner le disque tournant en l'absence du champ électrique, le déplacement vertical y_0 dû au passage de la lumière parasite quand les nicols sont croisés. Comme les biréfringences sont faibles, on peut admettre [12] que la biréfringence au temps t est proportionnelle à la quantité $(y - y_0)^{1/2}$.

Mais pour tracer les courbes correspondant à celles des figures 1 et 2, il faut se ramener pour toutes les fréquences à une valeur constante du champ électrique appliqué. Nous admettons donc, ce qui est vérifié expérimentalement, que la biréfringence est proportionnelle au carré du champ et en appelant X la longueur de la trace horizontale, nous pourrons

écrire que la biréfringence spécifique est donnée par les formules :

$$\Delta n_{max} = K \frac{\sqrt{y_1 - y_0}}{X^2}$$

$$\Delta n_{min} = K \frac{\sqrt{y_2 - y_0}}{X^2}$$

où K est une constante arbitraire dépendant de l'étalonnage de l'appareil. Enfin, nous obtiendrons la valeur du déphasage par la relation :

$$\cos \delta = \frac{\sqrt{y_1 - y_0} + \sqrt{y_2 - y_0} - 2\sqrt{y_3 - y_0}}{\sqrt{y_1 - y_0} - \sqrt{y_2 - y_0}}$$

La figure 9 représente les résultats expérimentaux obtenus en portant en abscisse le logarithme de la fréquence. Pour les fréquences élevées, la mesure

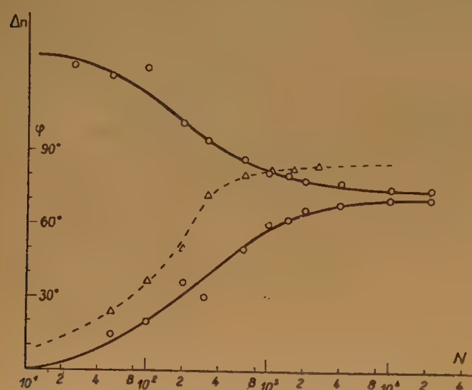


Fig. 9. — Résultats expérimentaux. Solution de virus de la mosaïque du tabac à 10 mg. par 100 cc. *En abscisse* : la fréquence. *Trait plein* : biréfringence maximum et minimum. *Pointillé* : déphasage entre la biréfringence et la tension.

de δ devient difficile et même impossible, car les différences entre y_1, y_2 et y_3 sont du même ordre de grandeur que le bruit de fond de la cellule. On voit ainsi que, aux erreurs d'expériences près, les résultats expérimentaux se groupent bien sur des courbes ayant la même allure que celles que permet de calculer la théorie dans le cas de l'orientation par moment induit. A partir de ces courbes, on peut obtenir une valeur de la constante de diffusion de rotation par deux méthodes :

1) en cherchant la fréquence N_1 pour laquelle $\delta = 45°$;

2) en cherchant la fréquence N_2 pour laquelle la courbe Δn max. ou Δn min. présente un point d'inflexion.

Ces deux fréquences N_1 et N_2 sont liées à la constante de diffusion de rotation du milieu supposé monodispersé par les relations :

$$N_1 = \frac{3}{2\pi} D$$

$$N_2 = \frac{3\sqrt{2}}{2\pi} D$$

qui permettent, connaissant N_1 et N_2, de calculer D. Suivant que l'on utilise la première ou la deuxième méthode, on trouve :

$$D_1 = 320 \text{ sec.}^{-1} \qquad D_2 = 440 \text{ sec.}^{-1}$$

Ces valeurs sont compatibles avec les résultats obtenus par d'autres méthodes ([12]) sur des suspensions du même type. En effet, nous avions trouvé par l'étude de l'effet Kerr en impulsions rectangulaires la valeur moyenne $D = 450$ sec.$^{-1}$. Mais il est évident que les deux méthodes de dépouillement ne peuvent pas donner le même résultat. En effet, les courbes théoriques reproduites sur les figures 1 et 2 sont relatives à un milieu ne contenant qu'une espèce de molécule. Ici, nous avons affaire à un mélange de particules de différentes longueurs, c'est-à-dire à un milieu polydispersé et, pour avoir une représentation théorique correcte des résultats expérimentaux, il faut tenir compte de ce phénomène. Les formules sont faciles à établir ; si nous appelons Δn_i et τ_i la biréfringence et le temps de relaxation correspondant à l'espèce i, on voit que la pulsation ω pour laquelle $\delta = 45°$ est racine de l'équation :

$$\Sigma \Delta n_i (1 + \omega^2 \tau_i^2)^{-1/2} \left(2 \cos \delta_i - \sqrt{2}\right) = 0$$

où δ_i est défini par la relation $\operatorname{tg} \delta_i = \frac{1}{\omega \tau_i}$, le signe Σ s'étendant à toutes les espèces de molécules présentes dans la solution. Par contre, la pulsation ω pour laquelle les courbes Δn max. et Δn min. présentent un point d'inflexion sera racine de l'équation :

$$\Sigma \Delta n_i (1 + \omega^2 \tau_i^2)^{-5/2} (2 - \omega^2 \tau_i^2) = 0 \text{ avec } \tau_i = \frac{1}{3 D_i}$$

D_i étant la constante de diffusion de rotation de l'espèce i. Cela montre bien que les valeurs moyennes mesurées par ces deux méthodes n'ont aucune raison d'être égales. Mais on voit aussi que ces équations sont assez difficilement maniables, vu la présence des radicaux, ce qui conduit à conclure que l'étude de la polydispersité par cette méthode sera plus compliquée que par la méthode des impulsions rectangulaires.

En résumé, nous avons pu montrer que les lois de la dispersion de l'effet Kerr, en fonction de la fréquence du champ électrique utilisé, s'appliquent

à des suspensions de virus de la mosaïque du tabac. Cela nous a permis de mettre en évidence le mécanisme de l'orientation ainsi que de donner une valeur approchée de la constante de diffusion de rotation des particules en suspension. Malgré ces résultats, cette méthode semble difficilement applicable au cas des milieux polydispersés, car elle est moins précise et moins facile à utiliser que la méthode des impulsions rectangulaires.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. Rabinovitch. — *J. Phys. et le Radium* (1946), **7**, 228.
(2) W. Heller. — *Review of Modern Phys.* (1942), **14**, 390.
(3) B. Muller, B. W. Sackmann, *Phys. Rev.*, **56** (1939), 615. H. Muller. — *Phys. Rev.* (1939), **55**, 792.
(4) J. H. Tummers. — *Diss. Utrecht*, 1914.
(5) C. Gutton. — *J. Phys. et le Radium* (1906), **5**, 213.
(6) A. Peterlin et H. A. Stuart. — *Hand und Jahrbuch der Chem. Physik*, **8**, 1 B.
(7) O. Maerks et W. Hanle. — *Phys. Z.* (1938), **39**, 852 ; *Z. für Phys.* (1939), **114**, 407.
(8) M. A. Lauffer. — *J. Am. Chem. Soc.* (1939), **61**, 2412.
(9) J. B. Donnet. — *C. R.* (1949), 229, 189.
(10) G. Oster, P. M. Doty et B. H. Zimm. — *J. Am. Chem. Soc.* (1947), **69**, 1193.
(11) P. Horn. — *C. R.*, **234** (1952), 1870.
(12) H. Benoit. — *Ann. de Physique* (1951), 12e série, **6**, 561.

THÉORIE DES GAZ RÉELS

XIII. - Courbe de condensation et données critiques

par Jacques DUCLAUX

Manuscrit reçu le 7-7-52.

SOMMAIRE

Application à l'oxygène de la règle d'isocondensation. Elle donne pour la compressibilité des résultats qui concordent parfaitement avec l'expérience dans un domaine très étendu de pression et de température. Les coordonnées critiques se déduisent avec une exactitude satisfaisante des mesures de compressibilité à une température supérieure, ce qui n'est pas possible avec l'équation de van der Waals. La pression interne est en rapport simple avec la condensation.

Dans les mémoires précédents ([1], [2], [3]), j'ai indiqué une relation qui facilite l'étude de la compressibilité des gaz réels.

Pour utiliser cette relation, il faut modifier le système de coordonnées habituellement employé pour représenter la compressibilité. Au lieu de porter les volumes en abscisses et les pressions en ordonnées, nous portons en abscisses les logarithmes des volumes diminués du covolume et en ordonnées les valeurs du quotient :

$$\frac{P(V - b)}{RT}$$

les lettres P, V, R, T ayant leurs significations habituelles et b étant le covolume (qui n'est pas celui de van der Waals ; il est indépendant de la température, tandis que celui de van der Waals en dépend).

Nous obtenons ainsi, à chaque température, une isotherme dont la forme générale est donnée par la figure 1.

La relation annoncée est alors la suivante : toutes les isothermes se déduisent les unes des autres par une dilatation et une translation ; c'est-à-dire en multipliant les abscisses par un nombre fonction de la température seule, que j'appellerai le *facteur F*, et en faisant subir à la courbe ainsi obtenue un déplacement d'ensemble suivant l'axe des abscisses. J'appellerai ce déplacement la *translation* Δ.

Parmi toutes les isothermes ainsi obtenues, on en choisira une qui sera appelée la *courbe de base* et qui sera calculée une fois pour toutes. On en déduira toutes les autres, connaissant pour chaque température les valeurs de F et de Δ.

En apparence, ce mode de calcul ne réalise aucun progrès sur celui de van der Waals puisque là aussi il devrait suffire de connaître pour chaque température les valeurs de a et de b pour calculer toute l'isotherme. Le progrès consiste en ceci, que le nouveau mode de calcul ne donne aucune erreur là où celui de van der Waals ne donne même pas une approximation.

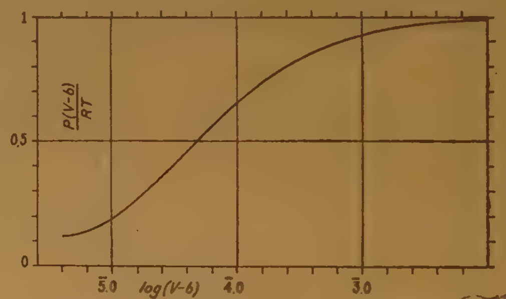


Fig. 1. — Courbe de base de l'oxygène.

Dans ce qui suit, nous considérons la courbe de base comme empirique. Ce n'est pas tout à fait exact, puisque sur les trois quarts de sa longueur, elle se confond avec celle que donne la théorie de la condensation progressive. Mais comme cette théorie n'a pas atteint sa forme définitive, nous la laisserons de côté. Cependant, nous donnerons à la relation que nous étudions un nom qui rappelle son origine en l'appelant la *règle d'isocondensation*. Elle signifie, en effet, qu'à toutes les températures, le gaz passe, sous des pressions différentes, par des états de condensation identiques, c'est-à-dire tels que les proportions relatives des molécules aux divers états de condensation soient les mêmes.

Le présent travail a pour but de montrer, par l'exemple de l'oxygène, que la règle d'isocondensation ne donne, dans des limites étendues, aucun écart appréciable avec l'expérience. La même concordance est obtenue pour l'azote et pour l'argon ; pour d'autres gaz, les calculs sont en cours.

Un court extrait de la courbe de base a été donné dans le mémoire 1. Depuis cette époque, j'ai reconnu avantageux de changer sa définition et l'ai recalculée en conséquence, pour des valeurs de [log (V-b)], croissant de 0,01 en 0,01 entre — 4,5 et 0. Le tableau I donne les nombres de 10 en 10.

Comparaison avec l'expérience. — La comparaison a été faite avec quatre séries de mesures :

Tableau I

Courbe de base

Valeurs de $P(V - b)/RT$ en fonction de *log* $(V - b)$

$\bar{1}.0$	0.9983	$\bar{3}.0$	0.9250
$\bar{2}.9$	9980	$\bar{4}.9$	9106
8	9976	8	8938
7	9971	7	8746
6	9966	6	8526
5	9959	5	8277
4	9950	4	7996
3	9939	3	7681
2	9926	2	7334
1	9911	1	6946
0	9892	$\bar{4}.0$	6525
$\bar{3}.9$	9868	$\bar{5}.9$	6073
8	9839	8	5593
7	9803	7	5092
6	9759	6	4580
5	9706	5	4067
4	9643	4	3568
3	9568	3	3094
2	9478	2	2657
1	9373	1	2264

1° Entre + 20° et — 117° (20 à 60 atm.), Kam. Onnes et Kuypers.

2° Entre 0° et + 100° (1 à 105 atm.), Holborn et Otto.

3° Entre — 40° et — 117° (3 à 7 atm.), Keesom et Nijhoff.

4° A 0° (100 à 1.000 atm.), Amagat.

Les valeurs du facteur F et de la translation Δ sont :

	Δ	F	
— 116°99	1.0192	0.7394	
— 116°01	1.0442	0.7467	
— 113°94	1.0347	0.7471	
— 109°97	1.0810	0.7640	
— 102°46	1.0821	0.7730	
— 80°03	1.1057	0.8024	
— 40°05	1.0875	0.8323	
0°	1.0080	0.8390	Série K. Onnes
0°	1.0670	0.8570	Série Holborn
+ 20°	0.9680	0.8391	
+ 50°	0.9877	0.8640	
+ 100°	0.9868	0.8898	

Ces chiffres sont ceux qui représentent le mieux l'expérience. Ils ne sont pas sûrs, au moins au voisinage de 0°, par ce qu'une petite variation de F peut être compensée par une variation de Δ. C'est pourquoi les valeurs relatives à 0° sont notablement différentes pour la série K. Onnes et pour la série Holborn. Elles ne pourraient se rapprocher beaucoup que si la précision des mesures était de 1 sur 10.000.

Emploi de la Table. — Soit à calculer la pression à — 80°03 pour un volume Amagat de 0.015509. Nous retranchons d'abord le covolume 0.0016, ce qui donne 0.013909 dont le logarithme est $\bar{2}.1433$. De ce chiffre, nous retranchons la translation : $\bar{2}.1433 - 1.1057 = \bar{3}.0376$ ou — 2.9624. Nous divisons par le facteur 0.8024, ce qui donne — 3.6920 ou $\bar{4}.3080$.

La courbe de base nous donne pour cet argument $P(V - b)/RT = 0.7708$, d'où $P = 39.21$. Le chiffre expérimental est 39.24. Les opérations sont très simples.

J'ai ainsi calculé les 133 chiffres expérimentaux. L'écart moyen entre le calcul et l'expérience, sur es valeurs de PV, est 0.0006. Parmi les écarts :

38 sont compris entre 0 et 0.000 15
31 sont compris entre 0.000 15 et 0.000 35
22 sont compris entre 0.000 35 et 0.000 55
18 sont compris entre 0.000 55 et 0.001 1
12 sont compris entre 0.001 et 0.002
12 sont plus grands que 0.002

le maximum étant 0.003 1. Les écarts les plus forts sont donnés par les vieilles observations. Pour les 108 mesures de K. Onnes et Holborn, la moyenne est 0.000 4 avec un maximum de 0.002 1.

La concordance pourrait probablement être encore améliorée par un meilleur choix des constantes. Mais j'estime que ce travail, d'ailleurs fort long, serait sans intérêt parce qu'il ne correspondrait à rien de réel. Faire coïncider à 1/2.000 près trois séries de mesures faites avec des appareils différents par des opérateurs différents est un résultat très satisfaisant et il ne paraît pas douteux que la formule peut corriger les chiffres expérimentaux dont quelques-uns sont aberrants.

Les écarts ne sont pas plus grands aux basses températures. A — 116°99, soit à 1°8 du point critique, et pour des pressions qui dépassent la pression critique, l'écart moyen est 0.000 36. Les erreurs de calcul peuvent atteindre 0.000 2. Il faut noter, à titre de comparaison, qu'à cette même température, la formule de van der Waals donne une erreur de 0,2319 au moins 500 fois plus grande.

Limites de validité de la formule. — Le calcul au moyen de la courbe de base n'est cependant exact qu'entre certaines limites. Ces limites ne sont pas atteintes, vers 50-60 atmosphères, à toutes les températures jusqu'au point critique ; ni à 100 atmosphères entre 0° et 100°. Elles sont dépassées à 0° sous 200 atmosphères et probablement déjà à 140 atmosphères. L'erreur commise sur le produit PV est environ 10 % à 600 atmosphères. Il faut remarquer à ce sujet que nous supposons le covolume indépendant de la pression, ce qui ne peut pas être toujours exact puisqu'aux très fortes pressions, le volume devient inférieur au covolume. Il est possible aussi que la loi d'isocondensation ne soit qu'une première approximation. En tout cas, elle est valable dans des limites très larges, jusqu'à 1/300 du volume normal.

Calcul des coordonnées critiques. — J'ai indiqué dans un précédent mémoire (²) comment on pouvait se servir de la courbe de base pour déterminer le point critique. Il est atteint quand la fonction :

$$\log \frac{P(V-b)}{RT} - F \log (V-b)$$

a un point d'inflexion à tangente horizontale. Pour les petits volumes, les nombres prolongeant ceux du tableau I sont :

$\bar{5}.25$	2871	$\bar{6}.95$	1765
20	2657	90	1622
15	2456	85	1492
10	2264	80	1374
05	2085	75	1268
00	1918	70	1172

Il faut prendre pour F la valeur 0.728. On obtient la température correspondante en extrapolant les valeurs expérimentales de F. Elles ne sont pas très bien alignées et le résultat n'est pas sûr, mais l'indétermination n'atteint pas 1° (fig. 2). Le nombre le plus probable est — 119°3. L'expérience donne — 118°8.

Le point d'inflexion correspond sur le tableau à la valeur $\bar{6}.95$ pour $\log (V - b)$. Par extrapolation, on obtient pour Δ la valeur 0.990 et par le calcul indiqué plus haut :

$$P_c = 48.3 \quad (exp.\ 49.7)$$
$$V_c = 0.00366 \quad (exp.\ 0.00332)$$

Pour plusieurs raisons, on ne peut pas s'attendre à une meilleure concordance. Les chiffres du tableau I comportent une incertitude de quelques unités. De plus, il est très difficile de fixer sur une courbe la position exacte d'un point d'inflexion. Une très légère déformation de la courbe, correspondant à l'incertitude des points expérimentaux qui ont servi à tracer la courbe de base, peut facilement se traduire par une variation de 10 % du volume critique qui est de beaucoup la donnée la plus sensible.

Emploi de la formule de van der Waals. — Nous retrouvons donc les données critiques avec une approximation satisfaisante. On pourrait dire qu'il n'est pas difficile de prévoir ce qui se passe à — 119°

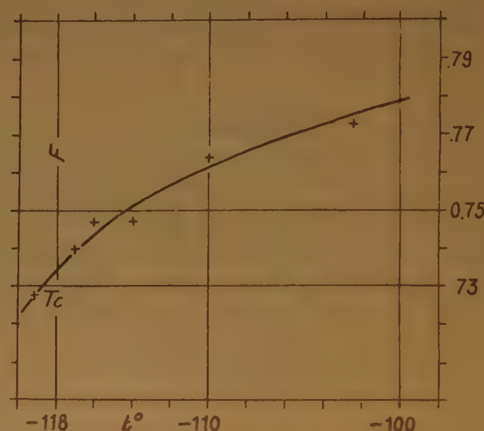


Fig. 2. — Valeurs du coefficient F en fonction de la température.

quand on dispose de mesures de compressibilité faites jusqu'à — 117°. Pourtant, nous allons voir qu'il est impossible d'y arriver par l'emploi de la formule de VAN DER WAALS, bien que dans l'opinion générale, son principal mérite soit de prévoir l'existence et la position du point critique.

Cette formule nous donne :

$$RT_c = \frac{8a}{27b}$$

Les deux soi-disant constantes a et b étant toutes deux fonction de la température, cette relation ne peut fournir le point critique que si le rapport a/b est constant. Il l'est en effet, mais la valeur qu'il donne pour T_c est inexacte comme le montrent les chiffres du tableau II.

TABLEAU II

Valeurs de T_c d'après l'équation de VAN DER WAALS

	a	b	T_c
20°	0.002084	0.001210	139.2° K
0	2230	1287	140.0
— 40	2534	1435	142.7
— 80	2843	1635	140.6
— 102	3017	1755	138.9
— 110	3075	1780	139.6
— 114	3106	1800	139.5
— 116	3123	1800	140.2
— 117	3130	1807	140.0

La valeur moyenne calculée est 140°1, alors que le chiffre réel est 154.3 ; soit une erreur de 14°2. Ainsi, d'après cette formule, les mesures de compressibilité poussées jusqu'à moins de 2° du point critique donnent pour ce point une erreur de 14°. Le même calcul donne pour l'azote une erreur de 9°9.

Pour faire ce calcul, j'ai pris les valeurs de a et de b qui représentaient le mieux la compressibilité. Mais on peut aussi les déduire des coordonnées critiques par les relations connues :

$$V_c = 3\,b \quad \text{et} \quad P_c = \frac{a}{27\,b^2}$$

qui donnent pour a la valeur 0,001646 et pour b 0.001108. On en tire T_c = 120°2 K avec une erreur de 35°.

L'emploi de la courbe de base permet de réduire ces erreurs à moins de 1/20.

Forme de l'isotherme critique. — Connaissant les valeurs de F et de Δ, il est facile de tracer l'isotherme critique. Elle est reproduite sur la figure 3 en même temps que celle de VAN DER WAALS. On voit qu'elle est sensiblement plus aplatie, donc certainement plus voisine de la courbe expérimentale qui est très plate au voisinage du point critique.

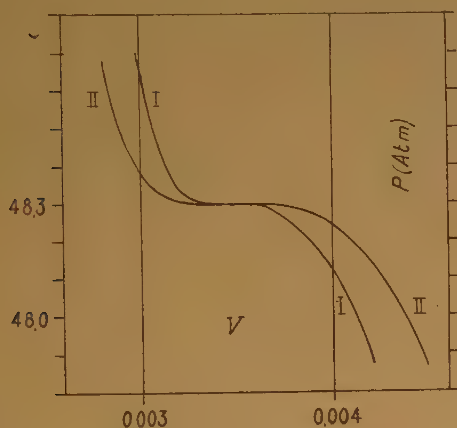


Fig. 3. — Isotherme critique : 1) d'après van der Waals, 2) d'après la courbe de base.

On peut estimer que $(P - P_c)$ varie à peu près comme le cube de $(V - V_c)$. La pression pour un volume V_c (1 ± 0.01) est alors en atmosphères (P_c ± 0.000 02). La densité à l'état critique étant 0,43, cette différence de pression correspond à une différence de niveau de 0.5 millimètre. Une masse gazeuse ne peut donc être au point critique, à 1/100 près, que sur une épaisseur de 1 millimètre. Ce chiffre montre l'impossibilité de mesurer le volume critique avec précision. L'isotherme montre que le volume peut varier de 14 % sans que la pression change de plus de 0,01 atmosphère. Il ne faut donc pas s'étonner si la courbe de base, établie sur des résultats expérimentaux, nous a donné pour le volume un écart de 10 %.

Pression interne. — La théorie de la condensation progressive conserve la grandeur b de VAN DER WAALS, mais non la notion de pression interne qui n'a plus de sens. D'après la théorie de VAN DER WAALS, c'est une pression réelle qui s'exerce sur une cloison intérieure au gaz, à la seule condition qu'elle soit sans action sur les molécules. Dans notre théorie, la seule pression qui s'exerce est la pression hydrostatique.

Bien que nous ne conservions pas cette notion, il peut être intéressant de voir dans quel rapport elle est avec la condensation. L'équation de VAN DER WAALS peut s'écrire :

$$\frac{P}{\frac{a}{V^2}} = \frac{P\,(V-b)}{RT}\;\frac{1}{1 - \frac{P\,(V-b)}{RT}}$$

Le premier membre est le rapport de la pression réelle à la pression interne. Le second a la même valeur dans tous les états isocondensés puisque, par définition, le rapport $P(V - b)/RT$ est le même pour tous ces états. Nous arrivons donc à l'énoncé suivant : *le rapport de la pression réelle à la pression interne est le même dans tous les états isocondensés.* Ce rapport se déduit d'ailleurs immédiatement de la courbe de base. Il est égal à $y/1 - y$ si l'on désigne par y une ordonnée quelconque de cette courbe ; donc infini à l'état parfait et égal à 1 à moitié de la hauteur de la courbe. Si l'on voulait conserver la notion de pression interne, c'est encore la courbe de base qui en donnerait la meilleure représentation. Au point critique, le rapport $y/1 - y$ est égal à :

$$\frac{0.1765}{0.8235} = 0.2143$$

Il a la même valeur pour les gaz qui ont des états correspondants au sens où nous l'entendons ici.

Ainsi, quoique la notion de condensation et celle de pression interne soient différentes et même incompatibles, il y a entre elles une relation étroite. Il suffirait probablement d'une modification du raisonnement de VAN DER WAALS pour que les conséquences numériques concordent.

Interprétation de la règle d'isocondensation. — D'après ce qui précède, la courbe de base est un élément essentiel de la représentation des gaz réels, même en l'absence de toute théorie. Nous l'avons considérée comme empirique. Mais elle ne l'est que sur une faible étendue. Pour les valeurs de $P(V - b)$/-

RT comprises entre 0.90 et 0.40, elle se confond rigoureusement avec la courbe donnée par la théorie de la condensation progressive. Entre 0.90 et 1, la différence ne dépasse pas 0.001. Ce n'est qu'en dessous de 0.33 et jusqu'à 0.17 qu'elle prend des valeurs notables atteignant 0.006 au point critique.

L'écart semble provenir de ce que nous avons adopté une loi de condensation trop simple. Il est de même sens pour tous les gaz et sinon égal, du moins toujours du même ordre de grandeur, de telle manière que la faible retouche à faire subir à la théorie sera la même pour tous les gaz.

Au début de ce travail, j'avais appliqué la loi de condensation de manière telle que le calcul de la courbe de base faisait intervenir deux paramètres. Depuis, j'ai reconnu que l'un était inutile et la courbe de base actuelle ne dépend que d'un paramètre. Toute théorie doit donc pouvoir l'interpréter avec un paramètre seulement.

L'équation des gaz parfaits s'exprime par la relation :

$$\frac{P(V-b)}{RT} = 1$$

que nous considérons comme une forme simple de l'équation générale :

$$\frac{P(V-b)}{RT} = f((V-b), T)$$

dans laquelle f est une certaine fonction. La relation de VAN DER WAALS est :

$$\frac{P(V-b)}{RT} = 1 - \frac{a(V-b)}{V^2RT}$$

le second membre étant fonction *à la fois de V et de T*. Elle donne de très bons résultats sur une grande étendue, mais est complètement en défaut au voisinage de la liquéfaction et notamment au point critique.

Nous écrivons ici :

$$\frac{P(V-b)}{RT} = f\left[\Delta + \frac{1}{F} \log (V-b)\right]$$

f étant une certaine fonction, tandis que F et Δ *ne dépendent que de la température.* C'est une grande simplification par ce que le problème est décomposé en deux ; déterminer la fonction f (qui est la même pour tous les gaz satisfaisant aux états correspondants) et qui est une simple fonction algébrique. Ensuite, rendre compte de la variation de F et Δ avec la température. Malgré cette simplification, la représentation de l'expérience est de beaucoup meilleure, les écarts n'étant pas supérieurs aux erreurs possibles d'expérience.

La courbe de base est celle de la fonction algébrique f ($F = 1$, $\Delta = 0$). Bien que les calculs ne soient pas terminés, je pense pouvoir dire qu'elle représente exactement la compressibilité à une température très élevée (infinie). Mais les chiffres expérimentaux sont si incertains qu'on ne pourra en être sûr qu'en comparant les données fournies par plusieurs gaz. La même difficulté s'oppose à l'étude des variations de F et de Δ. Il semble probable qu'elles pourront être représentées chacune avec un paramètre seulement.

Etat liquide. — Il est clair que la théorie de la condensation progressive conduit à une conception particulière des liquides, considérés eux aussi comme des systèmes très condensés. Ce point de vue a été discuté en 1925 au Conseil de Chimie Solvay. Il rejoint les idées exposées à plusieurs reprises par ANTONOFF, bien que dans le détail de grandes différences se montrent. La théorie des liquides ne pourra sans doute être sérieusement abordée par cette voie que lorsque celle des gaz aura atteint sa forme définitive. Nous y rechercherons aussi une précision supérieure au millième, précision rendue nécessaire par le fait que n'importe quelle théorie est vérifiée par l'expérience à 1/10e près.

BIBLIOGRAPHIE

(1) DUCLAUX. — *J. Physique Rad.*, 1950, **11**, 235.
(2) DUCLAUX. — *J. Physique Rad.*, 1952, **13**, 199.
(3) DUCLAUX. — *J. Physique Rad.*, 1950, **11**, 641.

PROBLÈMES THÉORIQUES LIÉS A LA DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS D'AUTODIFFUSION DANS LES SOLIDES PAR LA MÉTHODE DES ÉCHANGES ISOTOPIQUES HÉTÉROGÈNES

par Gaston BERTHIER
Institut du Radium, Paris

Manuscrit reçu le 9-7-52

SOMMAIRE

L'emploi de la méthode des échanges isotopiques hétérogènes pour la détermination des coefficients d'autodiffusion dans les solides exige la connaissance explicite des équations représentant la cinétique du phénomène utilisé. Ces équations sont données sous forme de tables numériques permettant une évaluation commode des coefficients d'autodiffusion. Applications.

La diffusion est une propriété physique très générale de la matière, par laquelle des substances en contact pénètrent les unes dans les autres jusqu'à ce que soit réalisé un état d'équilibre stable. Le temps que demande l'établissement de cet équilibre dépend de la vitesse avec laquelle les particules de chaque sorte se déplacent dans les milieux considérés et varie avec la nature du milieu où s'effectue la diffusion, la concentration des particules diffusantes et la température. On conçoit donc que l'étude de la diffusion puisse fournir des renseignements importants sur la structure des différents milieux, en particulier dans le cas des solides. Le phénomène de diffusion le plus simple théoriquement est l'autodiffusion, c'est-à-dire la diffusion de particules données dans un milieu contenant les mêmes particules. Bien que la réalisation expérimentale d'un tel phénomène ne soit pas réalisable au sens strict, puisqu'on ne pourrait pas distinguer entre les particules diffusantes et le milieu de diffusion, on sait qu'une réalisation très approchée peut en être effectuée par l'emploi des différents isotopes d'un même élément, dont on met à profit les différences de masse atomique ou la radioactivité éventuelle pour suivre les déplacements de l'espèce chimique qu'ils accompagnent. Les méthodes utilisées habituellement pour l'étude de l'autodiffusion dans les solides à l'aide des indicateurs isotopiques sont de deux sortes : les premières sont fondées sur les phénomènes de diffusion qui se produisent entre solides au contact direct ; les secondes, d'un emploi moins général parce que limitées à des processus de diffusion dont la vitesse est appréciable dans un domaine de température compatible avec l'existence d'une solution, constituent une application des expériences d'échanges isotopiques hétérogènes entre solide et solution. Dans les deux cas, la détermination du coefficient d'autodiffusion, qui est la grandeur essentielle qu'on se propose de mesurer, exige la résolution théorique du problème de diffusion correspondant aux conditions particulières de la méthode adoptée. Cependant, alors que les méthodes directes avaient fait l'objet des travaux les plus développés ([1]), la méthode des échanges hétérogènes était restée de ce point de vue assez peu étudiée.

Le type de problème auquel conduit la seconde méthode, avait été envisagé par March et Weaver ([2]) en liaison avec certaines questions de conductivité calorifique, et surtout par Wagner ([3]) qui, considérant plus spécialement du point de vue théorique le cas des échanges isotopiques hétérogènes, donna la forme générale des équations qui représentent le processus de diffusion dans le solide, et montra comment on peut en déduire le coefficient d'autodiffusion. Les conclusions de Wagner furent reprises par Zimens ([4]) dans une étude sur la cinétique de ces réactions. Selon Zimens, dans une expérience d'échange mettant en jeu un solide en contact avec un liquide ou un gaz, on doit distinguer, parmi les facteurs qui concourent à déterminer la cinétique de la réaction, l'échange proprement dit à la limite de séparation des phases en présence, l'apport de particules échangeantes à la surface du solide par diffusion à travers la couche liquide ou gazeuse qui adhère au solide, la diffusion des particules échangeantes à l'intérieur de la phase solide (on peut exclure la diffusion dans la phase liquide ou gazeuse, parce qu'elle est ou peut être rendue beaucoup plus rapide que dans la phase solide). Si l'un des trois processus précédents est beaucoup plus lent que les deux autres, il détermine pratiquement à lui seul la

vitesse de l'échange, mais tandis que les deux premiers conduisent alors à des équations cinétiques du premier ordre, le processus de diffusion dans le solide constitue un phénomène théoriquement plus compliqué, auquel correspondent les équations de Wagner. Dans certaines circonstances cependant, ces équations se réduiraient à une expression du premier ordre fournissant une méthode d'évaluation très simple du coefficient d'autodiffusion. Mais l'application des formules ainsi simplifiées aux expériences d'échanges isotopiques réalisées récemment par MM. Haissinsky et coll. n'étant pas sans soulever certaines difficultés ([5]), nous avions cherché à en préciser le domaine de validité, ce qui nous a amené à reprendre dans son ensemble le problème de l'étude théorique des réactions d'échanges hétérogènes dont la cinétique est déterminée par le processus de diffusion dans la phase solide.

Position du problème.

Les phénomènes de diffusion de la matière sont régis par la loi de Fick (1855), qui pose en principe que le flux de matière j_i provoqué par un gradient de concentration est proportionnel à ce gradient :

$$j_i = -D \text{ grad } c_i \tag{1}$$

D est le coefficient de diffusion de la substance i dans le milieu considéré. Les lois de la diffusion de la matière sont donc formellement identiques à celles de la diffusion de la chaleur dans la théorie de Fourier. Considérons un volume limité V contenant des particules de deux espèces distinctes A et A*, constituées par des atomes de même numéro atomique, mais de masse légèrement différente. Soient c et c^* le nombre de particules de chaque espèce contenu dans l'élément de volume dv et m et m^* les fractions moléculaires correspondantes :

$$m = \frac{c}{c + c^*} = \frac{c}{n} \qquad m^* = \frac{c^*}{c + c^*} = \frac{c^*}{n} \tag{2}$$

(n, nombre total de particules des deux espèces dans l'élément de volume dv). Dans le cas des expériences d'échange réalisées au moyen d'indicateurs radioactifs, A* représentera par exemple l'espèce radioactive et m^* l'activité spécifique de la substance considérée. Comme on admet que le nombre total de particules n contenues dans l'élément dv reste le même au cours de la diffusion (*), on peut se contenter d'étudier la variation de :

$$j_{A^*} = -D \text{ grad } c^* = -D\, n \text{ grad } \beta \tag{3}$$

(*) Cette condition n'est pas remplie dans toutes les expériences de diffusion, en particulier dans le cas de la diffusion entre métaux (cf. Seith et Kottmann, *Naturwiss.*, 1952, **39**, 40).

D est le coefficient d'autodiffusion des particules étudiées (radioactives ou non) dans le milieu V, et β leur activité spécifique m^*. L'équation (3) permet de calculer la variation de concentration en particules A de l'élément dv, et fournit exactement comme dans le cas de la chaleur l'équation de conservation indéfinie :

$$\frac{\partial c^*}{\partial t} = \text{div } D \text{ grad } c^* \tag{4}$$

ou encore :

$$\frac{\partial \beta}{\partial t} = \text{div } D \text{ grad } \beta \tag{4'}$$

qui constitue la seconde loi de Fick.

Considérons maintenant deux volumes V_1 et V_2 ayant une portion de surface commune d'aire Ω et renfermant chacun des particules des deux espèces A et A*. Soit n_1 et n_2 le nombre total des particules des deux espèces contenues dans les éléments de volume dv_1 et dv_2. La concentration, en chaque point des deux milieux, est déterminée par la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial c_1^*}{\partial t} = \text{div } D_1 \text{ grad } c_1^*, \qquad \frac{\partial c_2^*}{\partial t} = \text{div } D_2 \text{ grad } c_2^* \tag{5}$$

ou encore :

$$\frac{\partial \beta_1}{\partial t} = \text{div } D_1 \text{ grad } \beta_1 \qquad \frac{\partial \beta_2}{\partial t} = \text{div } D_2 \text{ grad } \beta_2 \tag{5'}$$

et par la relation de continuité sur la surface de séparation Ω :

$$j_\Omega = -D_1 \text{ grad } c_1^* = -D_2 \text{ grad } c_2^* \tag{6}$$

c'est-à-dire :

$$n_1 \; D_1 \text{ grad } \beta_1 = n_2 \; D_2 \text{ grad } \beta_2 \tag{6'}$$

Aux équations (5) et (6) s'ajoutent, en outre, les conditions aux limites correspondant au problème pratique envisagé plus spécialement ; en particulier sur les parois extérieurement isolées limitant V_1 et V_2 :

$$\text{grad } c_1^* = 0 \qquad \text{grad } c_2^* = 0 \tag{7}$$

ou encore :

$$\text{grad } \beta_1 = 0 \qquad \text{grad } \beta_2 = 0 \tag{7'}$$

On peut alors, en principe, déterminer les fonctions β_1 et β_2 quand on se donne les fonctions D_1 et D_2 et la valeur de la relation (6). Les hypothèses qu'on utilise habituellement consistent à poser :

$$D_1 = C^{te} \qquad D_2 = C^{te} \tag{8}$$

et sur la surface de séparation Ω:

$$\beta_1 = \beta_2 \tag{9}$$

Dans la plupart des problèmes de diffusion, l'hypothèse d'un coefficient de diffusion D constant à une température donnée est surtout une approximation destinée à simplifier le développement ultérieur des

calculs ; en fait, on sait que le coefficient D varie avec la concentration locale de la substance diffusante. Dans le cas des expériences d'autodiffusion, la situation est différente, car non seulement la concentration de l'indicateur radioactif reste toujours très faible, mais encore la concentration *totale* de l'espèce chimique qui diffuse reste la même en tous les points du milieu considéré au cours du temps, si bien qu'en l'absence d'effet isotopique appréciable, il ne devrait y avoir de variation significative du coefficient d'autodiffusion. Quant à la relation (9), elle signifie que la surface Ω n'offre pas de résistance au transfert de la matière du milieu 1 au milieu 2.

Dans le cas contraire, on suppose généralement que l'équation (6) est de la forme :

$$D_1 \operatorname{grad} c_1^* = D_2 \operatorname{grad} c_2^* = -h(c_1^* - g\, c_2^*) \qquad (10)$$

où g est le coefficient de partage de la substance diffusante dans les deux milieux à l'équilibre et h le coefficient de transfert de la surface Ω. On pourrait, en principe, appliquer l'équation (10) aux expériences d'autodiffusion, si les facteurs s'opposant au passage instantané de la matière à travers la surface Ω (échange à la limite de séparation des phases, diffusion à travers la couche liquide qui adhère au solide, etc...) donnent lieu à des équations du premier ordre. Le coefficient g serait égal au rapport des quantités totales de particules échangeantes n_1/n_2, puisqu'à l'équilibre l'activité est également répartie dans les deux phases, au moins si l'effet isotopique est négligeable :

$$\beta_1^\infty = \beta_2^\infty \quad \text{d'où à l'équilibre} \quad \frac{c_1^*}{c_2^*} = \frac{n_1}{n_2}$$

En portant la valeur de g dans (10), on trouve alors :

$$D_1 \operatorname{grad} \beta_1 = -h\,(\beta_1 - \beta_2) \qquad (10')$$

Mais comme l'équation précédente introduit dans les calculs un paramètre h, dont il ne semble pas possible de fixer la valeur *a priori*, nous nous bornerons à la relation (9) qui en représente la limite pour $h = \infty$. Autrement dit, nous supposerons explicitement que le processus de diffusion à l'intérieur du solide est de loin le phénomène le plus lent.

Dans les expériences d'échanges isotopiques hétérogènes qui mettent en jeu un solide S (volume V_1) immergé dans un liquide L (volume V_2), un dispositif d'agitation permet, en outre, de supposer que l'activité spécifique β_L a la même valeur en tout point du liquide à un instant donné. On a pour le solide l'équation de conservation indéfinie :

$$\frac{\partial \beta_S}{\partial t} = D_S\, \Delta\, \beta_S \qquad (11)$$

avec les conditions :

$$\operatorname{grad} \beta_S = 0$$

sur les parois isolées, et :

$$\beta_S = \beta_L$$

au voisinage de la surface de séparation solide-liquide. Pour le liquide, l'équation indéfinie sera remplacée par la relation :

$$\iint_\Omega D_S \operatorname{grad} c_S^*\, d\Omega + \frac{\partial c_L^*}{\partial t} \iiint_L dV = 0 \qquad (12)$$

exprimant que les variations de concentration dans le liquide sont provoquées par le phénomène de diffusion à travers la surface Ω. La relation (12) peut encore s'écrire :

$$D_S\, n_S \iint_\Omega \operatorname{grad} \beta_S\, d\Omega + n_L\, V_L \frac{\partial \beta_L}{\partial t} = 0$$

ou :

$$\frac{C D_S}{V_S} \iint_\Omega \operatorname{grad} \beta_S\, d\Omega + \frac{\partial \beta_L}{\partial t} = 0 \qquad (13)$$

où le paramètre C désigne le rapport des quantités totales de particules échangeantes dans le solide et le liquide :

$$C = \frac{n_S\, V_S}{n_L\, V_L} \qquad (14)$$

L'évolution du processus de diffusion dépend donc en premier lieu de la forme géométrique du solide considéré et en second lieu du rapport C. Nous étudierons le cas d'un solide en forme de lame plane ou de cylindre (fil) dont la longueur est grande par rapport à l'épaisseur, et en forme de sphère, qui sont les formes usuellement attribuées aux solides utilisés dans les expériences.

1) *Cas de la lame plane.* — On peut remarquer d'abord que le cas d'une lame plane d'épaisseur 2ε en contact avec le liquide par ses deux faces, se ramène pour des raisons de symétrie évidentes à celui d'une lame d'épaisseur ε imperméable sur l'une de ses faces et en contact avec le liquide par l'autre ; c'est donc cette dernière hypothèse que nous envisagerons. Posons pour éviter les indices :

$$\beta_S = v\,(x,t) \quad \text{et} \quad \beta_L = u\,(t) \qquad (15)$$

Les équations (11), (12) et (13) se réduisent à :

$$\frac{\partial v}{\partial t} = D\, \frac{\partial^2 v}{\partial x^2}$$

avec :

$$\frac{\partial v}{\partial x} = 0 \quad \text{pour } x = 0$$

$$v(x,\, t) = u(t) \ \text{pour } x = \varepsilon \text{ et } t > 0 \qquad (16)$$

$$C\, D\, \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{x = \varepsilon} + \frac{du}{dt} = 0$$

car :

$$\iint_\Omega \operatorname{grad} \beta_S\, d\Omega = \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{x = \varepsilon} \iint_\Omega d\,\Omega = \left(\frac{dv}{dx}\right)_{x = \varepsilon} \Omega$$

et :

$$\frac{\Omega}{V_S} = \frac{1}{\varepsilon}$$

2) *Cas du cylindre.* — Soit ε le rayon du cylindre. On aura :

$$\frac{\partial v}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\, \frac{\partial v}{\partial r}\right)$$

avec :

$$\frac{\partial v}{\partial r} = 0 \text{ pour } r = 0 \text{ (symétrie au centre)}$$

$$v(r, t) = u(t) \text{ pour } r = \varepsilon \text{ et } t > 0 \qquad (17)$$

$$C\,D\,\frac{2}{\varepsilon}\left(\frac{\partial v}{\partial r}\right)_{r=\varepsilon} + \frac{du}{dt} = 0$$

puisque :

$$\frac{\Omega}{V_s} = \frac{2\pi\varepsilon l}{\pi\varepsilon^2 l} = \frac{2}{\varepsilon}$$

3) *Cas de la sphère.* — Soit ε le rayon de la sphère. De même :

$$\frac{\partial v}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial v}{\partial r}\right)$$

avec :

$$\frac{\partial v}{\partial r} = 0 \text{ pour } r = 0 \text{ (symétrie au centre)}$$

$$v(r, t) = u(t) \text{ pour } r = \varepsilon \text{ et } t > 0 \qquad (18)$$

$$C\,D\,\frac{3}{\varepsilon}\left(\frac{\partial v}{\partial r}\right)_{r=\varepsilon} + \frac{du}{dt} = 0$$

puisque :

$$\frac{\Omega}{V_s} = \frac{4\pi\varepsilon^2}{(4/3)\pi\varepsilon^3} = \frac{3}{\varepsilon}$$

Pour plus de généralités, il y a intérêt à introduire dans les exemples précédents les variables sans dimensions :

$$\frac{x}{\varepsilon} = \xi \text{ (plan) ou } \frac{r}{\varepsilon} = \xi \text{ (cylindre, sphère)} \qquad (19)$$

et :

$$\frac{Dt}{\varepsilon^2} = \tau \qquad (20)$$

En posant, en outre :

$$\gamma = C,\ 2\,C, \text{ ou } 3\,C \qquad (21)$$

selon qu'il s'agit d'un plan, d'un cylindre ou d'une sphère, on trouve :

$$\left.\begin{aligned}&\frac{\partial v}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 v}{\partial \xi^2}\\ &\gamma\left(\frac{\partial v}{\partial \xi}\right)_{\xi=1} + \frac{du}{d\tau} = 0\end{aligned}\right\} \qquad (16')$$

$$\left.\begin{aligned}&\frac{\partial v}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 v}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\xi}\frac{\partial v}{\partial \xi}\\ &\gamma\left(\frac{\partial v}{\partial \xi}\right)_{\xi=1} + \frac{du}{dt} = 0\end{aligned}\right\} \qquad (17')$$

$$\left.\begin{aligned}&\frac{\partial v}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 v}{\partial \xi^2} + \frac{2}{\xi}\frac{\partial v}{\partial \xi}\\ &\gamma\left(\frac{\partial v}{\partial \xi}\right)_{\xi=1} + \frac{du}{dt} = 0\end{aligned}\right\} \qquad (18')$$

avec les conditions aux limites correspondantes.

L'intégration des systèmes (16'), (17') et (18') s'effectue très commodément par la méthode de la transformation de Laplace (voir appendice). Pour continuer les calculs, nous supposerons qu'à l'instant initial $\tau = 0$ les particules radioactives A* se trouvent rassemblées dans l'une des phases exclusivement. Si la phase marquée initialement est la phase liquide, on a :

$$v(\xi, 0) = 0$$

En prenant comme unité l'activité initiale de la phase liquide $u(0)$, on trouve (*) :

1) pour la lame plane :

$$v(\xi, \tau) = \frac{1}{1+\gamma} + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2\gamma}{\gamma(\gamma+1)+\alpha_i^2}\,\frac{\cos\alpha_i\xi}{\cos\alpha_i}\,e^{-\alpha_i^2\tau} \qquad (22)$$

et :

$$u(\tau) = v(1, \tau) = \frac{1}{1+\gamma} + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2\gamma}{\gamma(\gamma+1)+\alpha_i^2}\,e^{-\alpha_i^2\tau} \qquad (23)$$

où les α_i sont les racines de l'équation :

$$\alpha \operatorname{cotg} \alpha + \gamma = 0 \quad (\alpha \neq 0) \qquad (24)$$

2) pour le cylindre :

$$v(\xi, \tau) = \frac{1}{1+(\gamma/2)} + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2\gamma}{\gamma(\gamma+2)+\alpha_i^2}\,\frac{J_0(\alpha_i\xi)}{J_0(\alpha_i)}\,e^{-\alpha_i^2\tau} \qquad (25)$$

et :

$$u(\tau) = v(1, \tau) = \frac{1}{1+(\gamma/2)} + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2\gamma}{\gamma(\gamma+2)+\alpha_i^2}\,e^{-\alpha_i^2\tau} \qquad (26)$$

où les α_i sont les racines de l'équation :

$$\alpha J_0(\alpha) + \gamma J_1(\alpha) = 0 \quad (\alpha \neq 0) \qquad (27)$$

J_0, J_1 fonctions de Bessel ordinaires.

3) pour la sphère :

$$v(\xi, \tau) = \frac{1}{1+(\gamma/3)} + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2\gamma}{\gamma(\gamma+3)+\alpha_i^2}\,\frac{\sin\alpha_i\xi}{\sin\alpha_i}\,e^{-\alpha_i^2\tau} \qquad (28)$$

et :

$$u(\tau) = v(1, \tau) = \frac{1}{1+(\gamma/3)} + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2\gamma}{\gamma(\gamma+3)+\alpha_i^2}\,e^{-\alpha_i^2\tau} \qquad (29)$$

où les α_i sont les racines de l'équation :

$$\alpha \operatorname{cotg} \alpha - \left(1 + \frac{\alpha^2}{\gamma}\right) = 0 \quad (\alpha \neq 0) \qquad (30)$$

A l'équilibre ($t = \infty$), on a dans tous les cas :

$$v_\infty = u_\infty = \frac{1}{1+C} \qquad (31)$$

(*) Bien que l'emploi des variables réduites τ et ξ en simplifient la forme, les formules (22) (23), (28) (29) sont équivalentes aux équations obtenues par Wagner dans le cas de la lame plane et de la sphère par la méthode des développements en séries de Fourier.

Si maintenant la phase marquée initialement est la phase solide :

$$u\ (O) = 0$$

en prenant comme unité l'activité initiale de la phase solide $v(O)$, on trouve :

$$v\ (\xi, \tau) = 1 - v'\ (\xi, \tau) \tag{32}$$

et :

$$u\ (\tau) = 1 - u'\ (\tau) \tag{33}$$

où $v'(\xi, \tau)$ et $u'(\tau)$ représentent ici les fonctions obtenues dans le cas où la phase marquée initialement est la phase liquide (relations (22) et (23), (25) et (26), (28) et (29). A l'équilibre ($t = \infty$), on a :

$$v_\infty = u_\infty = \frac{C}{1 + C} \tag{34}$$

On remarquera que les résultats précédents s'appliquent également aux expériences de diffusion réalisées entre k solides *identiques* et un même liquide, car l'équation de conservation solides-liquide :

$$k \int\int_\Omega D_S \operatorname{grad} c_S^* \, d\Omega + \frac{\partial c_L^*}{\partial t} \int\int\int_L dV = 0$$

s'écrit aussi :

$$\frac{C\, D_S}{V_S} \int\int_\Omega \operatorname{grad} \beta_S \, d\Omega + \frac{\partial \beta_L}{\partial t} = 0$$

où C exprime le rapport des quantités totales de particules échangeantes dans les k solides et le liquide :

$$C = \frac{k\, n_S\, V_S}{n_L\, V_L}$$

Détermination du coefficient d'autodiffusion.

Les résultats obtenus dans les expériences d'échanges isotopiques s'expriment ordinairement en pourcentage d'échange :

$$x\ \% = \frac{\overline{\beta_1}}{\overline{\beta_1} + \overline{\beta_2}}\ 100\ \% \tag{35}$$

relation dans laquelle $\overline{\beta_1}$ est l'activité spécifique moyenne de la phase initialement inactive et $\overline{\beta_2}$ celle de la seconde phase ; x % est donc une grandeur proportionnelle à la quantité de substance radioactive passée de la phase 2 dans la phase 1. D'après (35), le pourcentage d'échange qui correspond à l'équilibre est $x_\infty = 50$ %. Comme dans les échanges en phase homogène, il est commode de considérer le rapport :

$$\rho = 1 - \frac{x\ \%}{x_\infty} \tag{36}$$

qui représente la fraction non encore échangée dans la phase initialement inactive à un instant donné. Dans le cas où la phase marquée initialement est la phase liquide, on a :

$$\rho = 1 - \frac{Q^S}{Q^S_\infty}$$

avec : $Q^S + Q^L = Q^L_O$

où Q^S et Q^L désignent les quantités totales de substance radioactive contenues respectivement dans le solide et le liquide, à l'instant considéré, et Q_0, Q_∞ les valeurs de ces quantités à l'instant initial et à l'équilibre. Si l'on exprime les Q^S en fonction des Q^L, on trouve alors en utilisant l'égalité :

$$Q^L = V_L\, n_L\, u$$

$$\rho = \frac{1 + C}{C}\ (u - u_\infty) \tag{37}$$

Dans le cas où la phase marquée initialement est la phase solide, on a :

$$\rho = 1 - \frac{Q^L}{Q^L_\infty}$$

avec : $Q^S + Q^L = Q^S_O$

d'où (*) :
$$\rho = - \frac{C}{1 + C}\ (u - u_\infty) \tag{38}$$

En remplaçant dans les égalités (37) et (38) u par les expressions obtenues dans le paragraphe précédent, on trouve comme valeur théorique du rapport ρ dans les deux cas :

$$\rho = 2\ (1 + \gamma) \sum_{i=1}^{\infty} \frac{e^{-\alpha^2_i \tau}}{\gamma\ (\gamma + 1) + \alpha^2_i} \tag{39}$$

pour la lame plane ($\gamma = C$) :

$$\rho = 2\ (2 + \gamma) \sum_{i=1}^{\infty} \frac{e^{-\alpha^2_i \tau}}{\gamma\ (\gamma + 2) + \alpha^2_i} \tag{40}$$

pour le cylindre ($\gamma = 2\ C$) :

$$\rho = 2\ (3 + \gamma) \sum_{i=1}^{\infty} \frac{e^{-\alpha^2_i \tau}}{\gamma\ (\gamma + 3) + \alpha^2_i} \tag{41}$$

pour la sphère ($\gamma = 3\ C$).

La fonction ρ possède les caractéristiques suivantes :

1) c'est une fonction décroissante de τ variant de 1 à 0 quand τ augmente. Connaissant expérimentalement une valeur de ρ, on pourra donc lui faire correspondre une valeur déterminée de τ permettant de calculer ensuite le coefficient d'autodiffusion D par la relation (20) ;

2) elle peut être représentée par une formule parabolique quand τ est suffisamment petit :

$$\rho_{\tau \to 0} = 1 - (\gamma + \eta) \left\{ 2 \sqrt{\frac{\tau}{\eta}} - (\gamma + \eta')\ \tau \right\} \tag{42}$$

η étant égal à 1, 2 ou 3 et η' à 0, 1/2 ou 1 selon qu'il s'agit du plan, du cylindre ou de la sphère (voir appendice) ;

(*) Comme l'activité spécifique est la même en tous les points de la phase liquide, la relation (38) se confond avec la définition (36) ; la situation est différente dans le cas de la relation (37), car tant que l'équilibre n'est pas atteint, l'activité spécifique varie à l'intérieur du solide, qui constitue la phase initialement inactive.

3) elle se réduit au premier terme pour τ suffisamment grand :

$$\rho_{\tau \to 0} = 2(\gamma + \eta) \frac{e^{-\alpha^2_1 \tau}}{\gamma(\gamma + \eta) + \alpha^2_1} \tag{43}$$

α_1 plus petite racine des équations (24), (27) ou (30). La courbe Log $\rho = f(\tau)$ possède donc une asymptote rectiligne d'équation :

$$\text{Log}\, \rho_{\tau \to 0} = -\alpha^2_1 \tau + \text{Log} \frac{2(\gamma + \eta)}{\gamma(\gamma + \eta) + \alpha^2_1} \tag{44}$$

Il est intéressant de remarquer que la constante :

$$\mu = \text{Log} \frac{2(\gamma + \eta)}{\gamma(\gamma + \eta) + \alpha^2_1} \tag{45}$$

ne dépend que du paramètre γ et non du coefficient d'autodiffusion D. *Si dans une série d'expérience le coefficient d'autodiffusion est la seule grandeur qui varie* (par exemple, par modification de la température), *les asymptotes aux différentes courbes* Log $\rho =$ *$f(\tau)$ doivent couper l'axe des ordonnées au même point* $y_0 = \mu$.

Au voisinage de l'équilibre, on peut donc écrire en revenant à la variable de temps t :

$$\text{Log}\, \rho \simeq \lambda t + \mu \tag{46}$$

avec :

$$\lambda = \frac{\alpha^2_1 D}{\varepsilon^2} \tag{47}$$

Pratiquement, les formules du type (46) ont été utilisées de la façon suivante ([5]) : on lit directement sur les courbes expérimentales Log $\rho_{ex} = f(t)$, dont l'allure est, en général, rectiligne, le coefficient angulaire λ de la droite (46) et on en déduit immédiatement D par (47). Autrement dit, on assimile la droite « expérimentale » Log $\rho_{ex} = f(t)$ à l'asymptote Log $\rho_{t \to \infty} = \lambda t + \mu$ des courbes théoriques (39), (40) et (41). Ce procédé n'est évidemment acceptable que si les droites expérimentales possèdent bien, dans la mesure où les hypothèses faites à l'origine sur le processus de diffusion sont valables (cf. relation 9), les propriétés qu'on est en droit d'attendre des asymptotes aux courbes théoriques. Aussi nous a-t-il paru nécessaire de délimiter tout d'abord le domaine de validité des formules linéaires (44) en tant que représentation approchée des fonctions (39), (40) et (41).

Tableau I

C	Lame plane			Cylindre			Sphère		
	τ	ρ	x %	τ	ρ	x %	τ	ρ	x %
0	0,130	0,595	20,2	0,107	0,379	31,0	0,087	0,264	36,8
0,5	0,139	0,516	24,2	0,106	0,259	37,0	0,074	0,200	40,0
1	0,131	0,391	30,4	0,107	0,197	40,1	0,082	0,126	43,7

Dans le tableau I sont indiquées les valeurs de τ et de ρ à partir desquelles on peut employer la formule (44) pour calculer la fonction ρ sans faire d'erreur sur la seconde décimale (erreur absolue $< 0,5$ %), ainsi que les pourcentages d'échange x % qui s'en déduisent d'après (36).

La formule (44) ne constitue une bonne approximation de ρ qu'à partir d'une certaine valeur de la variable τ_1, pour laquelle des pourcentages d'échange relativement élevés doivent être réalisés, et cela même dans le cas considéré comme le plus favorable ([4]) d'un grand excès de particules diffusantes dans la phase liquide (C $\simeq$ 0). Pour des résultats expérimentaux connus avec la même précision, on devra donc, si l'on veut utiliser le procédé précédent pour déterminer D sans faire davantage d'erreurs que n'en comporte l'expérience, exclure toutes les mesures effectuées après des durées d'échange qui correspondent à des valeurs de τ inférieures à τ_1. Mais il n'est pas possible de fixer sans expériences préliminaires la durée d'échange nécessaire, car celle-ci dépend du coefficient D qu'on se propose de mesurer, par l'intermédiaire de τ_1 (relation (20). On voit aussi qu'on n'améliore pas la situation en s'imposant systématiquement un grand excès de particules diffusantes dans la phase liquide, car τ_1 ne variant pratiquement pas dans l'intervalle de concentration du tableau I, toute diminution du pourcentage d'échange minimum se trouve compensée par une augmentation de la durée.

Pour éviter ces difficultés, nous avons calculé numériquement le rapport ρ en fonction du temps réduit τ pour différentes valeurs du paramètre C comprises entre 0 et 1. Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux II, III et IV.

Il suffit de chercher dans les tables précédentes la valeur de τ qui correspond à chaque détermination expérimentale pour en déduire directement le coefficient d'autodiffusion :

$$\rho_{ex} \to \tau \quad D = \frac{\tau \varepsilon^2}{t_{ex}}$$

Le procédé permet, en outre, de vérifier jusqu'à quel point les hypothèses faites dans l'étude du phénomène sont vérifiées, chaque point de la courbe expérimentale $\rho_{ex} = f(t)$ devant fournir le même coefficient D (*).

(*) Pour évaluer une valeur « moyenne » de D, on peut également remarquer que la courbe théorique $\rho = f(\log \tau)$ et la courbe expérimentale $\rho_{ex} = f(\log t)$ doivent coïncider à une translation log θ près suivant l'axe des abscisses :

$$\log t = \log \tau + \log \theta \quad \text{avec} \quad \theta = \frac{\varepsilon^2}{D}$$

On tracera donc la courbe théorique et on déterminera la translation log θ qui fait coïncider au mieux la courbe expérimentale avec celle-ci.

TABLEAU II — Lame plane

C	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
τ						ρ					
0,001	0,964	961	957	954	951	947	944	941	937	934	931
2	950	945	940	935	930	926	921	917	912	907	903
3	938	932	927	921	915	910	904	898	893	888	882
4	929	922	915	909	902	896	890	883	877	871	865
5	920	913	905	898	891	884	878	870	863	857	850
6	913	905	897	888	881	873	866	858	851	844	836
7	906	897	888	880	872	863	855	847	840	832	824
8	899	890	881	872	863	854	846	838	829	821	813
9	893	883	874	864	855	846	837	828	820	811	803
0,01	887	877	867	857	847	838	829	819	810	802	793
2	840	827	813	800	787	775	763	751	739	728	717
3	805	788	772	757	742	728	714	700	687	675	662
4	774	756	739	722	705	689	674	659	645	631	618
5	748	728	709	691	673	656	640	624	609	595	581
6	724	702	682	664	644	627	610	593	578	563	548
7	701	679	658	638	618	600	582	565	549	534	519
8	681	658	635	614	594	575	557	540	524	508	493
9	661	637	614	593	572	553	534	517	500	484	469
0,10	643	618	595	573	551	532	513	495	478	462	447
15	563	535	510	486	463	443	423	405	388	372	357
20	496	467	440	356	393	372	352	335	318	303	288
25	438	408	381	415	334	314	295	278	262	247	234
α_1	1,571	1,632	1,689	1,741	1,791	1,837	1,880	1,920	1,959	1,995	2,029

TABLEAU III — Cylindre

C	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
τ						ρ					
0,001	0,930	923	917	910	904	897	891	885	879	873	867
2	901	892	883	874	866	857	849	841	833	825	817
3	879	869	858	848	837	827	818	808	799	789	780
4	861	849	837	826	814	803	792	781	771	761	750
5	846	832	819	806	794	782	770	758	747	736	725
6	831	817	803	789	776	763	750	738	726	714	703
7	818	803	788	774	760	746	733	720	707	695	683
8	806	790	775	759	745	730	717	703	690	678	655
9	795	778	762	746	731	716	702	688	674	661	649
0,01	785	767	750	734	718	703	688	674	660	646	633
2	701	679	658	638	619	601	583	567	551	536	521
3	640	616	592	570	549	530	511	494	477	461	447
4	590	564	539	516	495	475	456	438	421	406	391
5	548	520	495	471	450	429	410	393	376	361	346
6	511	482	457	433	411	391	372	355	339	324	310
7	477	449	423	399	377	357	339	322	306	292	278
8	447	418	392	369	347	328	310	293	278	264	251
9	419	391	365	342	321	301	284	268	253	240	228
0,10	394	366	340	317	296	278	261	246	232	219	207
15	292	265	242	222	204	188	174	161	150	140	131
20	218	194	174	157	142	129	117	107	099	091	084
25	163	142	125	111	099	088	079	072	065	059	054
α_1	2,405	2,484	2,556	2,621	2,680	2,735	2,785	2,831	2,873	2,913	2,950

TABLEAU IV — Sphère

C	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
τ						ρ					
0,001	0,896	886	877	868	859	850	841	833	824	816	808
2	855	842	829	817	805	794	783	772	761	750	740
3	824	809	794	780	766	753	740	727	714	703	691
4	798	781	765	750	734	720	704	692	679	666	653
5	776	758	740	723	707	691	676	662	648	634	621
6	756	737	718	700	683	667	651	636	621	607	593
7	739	718	698	680	662	645	628	613	597	583	569
8	721	700	680	661	642	625	608	592	576	561	547
9	706	684	663	643	624	607	589	573	557	542	527
0,01	691	669	647	627	608	589	572	555	539	524	509
2	581	555	530	507	486	465	447	429	413	397	383
3	504	476	450	427	405	385	366	349	333	319	305
4	443	415	389	366	345	325	308	292	277	263	251
5	393	365	340	317	298	279	262	247	233	221	209
6	351	323	299	277	258	241	225	212	199	188	177
7	314	288	265	244	226	209	195	182	171	160	151
8	283	257	235	215	198	183	170	158	147	138	129
9	254	230	209	190	174	160	148	137	128	119	111
0,10	230	206	186	169	154	141	130	120	111	103	096
15	139	121	106	094	084	075	068	061	056	051	047
20	084	072	061	053	046	040	036	032	029	026	023
25	052	042	035	030	025	022	019	017	015	013	012
α_1	3,142	3,232	3,312	3,383	3,448	3,506	3,559	3,606	3,650	3,690	3,726

Nota : Pour prolonger la fonction ρ au-delà de l'intervalle de variation indiqué dans les tableaux précédents, avec une précision équivalente, il suffit d'employer les formules limite (42) et (43). En fait, pour calculer τ connaissant ρ, on inverserait simplement les fonctions (42) et (43).

Applications.

Pour montrer les possibilités de la méthode de calcul qui vient d'être exposée, nous utiliserons les résultats des expériences d'échanges isotopiques hétérogènes effectuées par MM. HAISSINSKY, COTTIN et PESCHANSKY, précisément pour la détermination de certains coefficients d'autodiffusion. Dans ces expériences, qui portaient sur le mercure (6) et sur le soufre (7) ainsi que les ions S^{--} et Ag^+ dans le sulfure d'argent (8), le coefficient d'autodiffusion D_{ex} était évalué par le procédé de la formule (46) de la façon décrite précédemment.

1) Sulfure d'argent. — Dans le cas de l'ion Ag^+, on obtient pour l'ensemble des déterminations expérimentales effectuées à une température donnée une valeur sensiblement constante du coefficient calculé D, indiquant que les hypothèses faites initialement dans l'étude théorique du processus de diffusion sont suffisamment bien vérifiées. La figure 1 montre, par exemple, que les points expérimentaux se placent convenablement sur la courbe théorique $\text{Log}\, \rho = f(\tau)$ calculée à partir de la valeur moyenne $\overline{D}$ des coefficients d'autodiffusion donnés par chaque mesure.

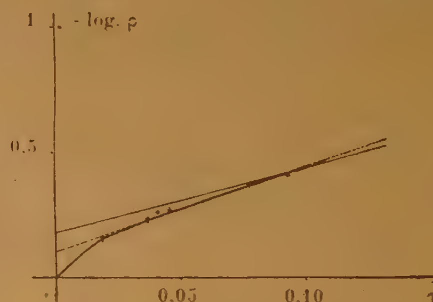


Fig. 1. — Autodiffusion de l'ion Ag^+ à 60° C.

Bien que les courbes expérimentales possèdent une allure rectiligne, on voit que leur identification à des droites ne fournit pas la direction de l'asymptote, mais seulement une sorte de « sécante moyenne »

voisine de l'ensemble des points figuratifs utilisés (droite en pointillé de la figure 1) ; comme certains d'entre eux correspondent à des mesures effectuées après des durées d'échange assez courtes, le coefficient angulaire de cette sécante est notablement plus grand que celui de l'asymptote, si bien que les coefficients D_{ex} antérieurement indiqués (8) doivent être diminués dans un rapport variant de 1 à 2 ($\overline{D} = 5{,}9.10^{-9}$ cm²/sec. à 60°, au lieu de $10{,}2.10^{-9}$).

Dans le cas de l'ion S^{--}, il existe par contre une dispersion beaucoup plus grande des valeurs fournies par chaque détermination expérimentale, bien que dans l'ensemble les coefficients calculés semblent tendre vers une limite inférieure D_∞ pour des durées d'échange suffisantes. La dispersion des résultats est donc due à une augmentation considérable du pourcentage d'échange par rapport aux prévisions de la théorie, sous l'influence de facteurs dont l'effet se fait surtout sentir au début de l'expérience. Ce phénomène rend difficile la fixation d'une valeur très précise au coefficient d'autodiffusion, mais si l'on remarque que l'application correcte des formules linéaires du type (46) conduit à employer seulement les mesures effectuées après des durées d'échange suffisamment longues, il paraît indiqué de prendre comme ordre de grandeur du coefficient cherché la limite D_∞ vers laquelle semble tendre D. On trouve ainsi à 130° : $D_\infty = 5.10^{-15}$ cm²/sec. au lieu de $D_{ex} = 9{,}9.10^{-15}$.

2) Soufre. — Comme pour l'ion S^{--}, dans les expériences réalisées au-dessous du point de fusion du soufre, la valeur beaucoup plus élevée des coefficients calculés pour les courtes durées d'échange révèle une exagération initiale de l'effet d'échange ; ainsi, à 115°, le coefficient correspondant à la première mesure est dix fois plus élevé que la valeur limite $D_\infty = 6.10^{-14}$ cm²/sec., qu'on peut adopter comme coefficient d'autodiffusion (au lieu de $D_{ex} = 10{,}7.10^{-14}$). Au contraire, on obtient une vérification bien meilleure des équations théoriques au-dessus du point de fusion du soufre. Une telle différence de comportement est conforme à l'hypothèse de M. Haissinsky et Mme Peschansky, selon laquelle l'échange considérable se manifestant au début des expériences sur le soufre solide serait provoqué par les irrégularités superficielles du solide, puis se régulariserait quand les irrégularités les plus accentuées se sont estompées.

3) Mercure. — A l'inverse de ce qui se passe dans le cas du soufre, le coefficient D calculé au moyen des tables numériques croît constamment, quoique de moins en moins vite, à mesure que l'échange se poursuit. Par rapport au processus de diffusion théorique, l'autodiffusion du mercure est donc caractérisée par un ralentissement de l'échange d'autant plus prononcé qu'on est plus loin de l'équilibre. On peut à titre d'hypothèse interpréter les faits de la façon suivante : les équations théoriques des paragraphes précédents ne sont valables que dans le cas d'une égalisation instantanée des activités sur la surface de séparation des deux phases, le coefficient de transfert h de la surface étant alors infini ; si, au contraire, la surface de séparation offre une résistance qu'on ne peut pas négliger au transfert des particules d'une phase dans l'autre, le rapport ρ qui mesure la décroissance de l'activité dans la phase marquée initialement à un instant donné, sera supérieur au rapport théorique ρ_{th} qu'on pourrait calculer en supposant l'équilibre instantané. Inversement, à une valeur de ρ donnée expérimentalement correspondra un temps réduit τ supérieur au temps τ_{th} qu'on peut déduire des tables numériques, et par conséquent un coefficient d'autodiffusion réel plus grand que le coefficient calculé (fig. 2).

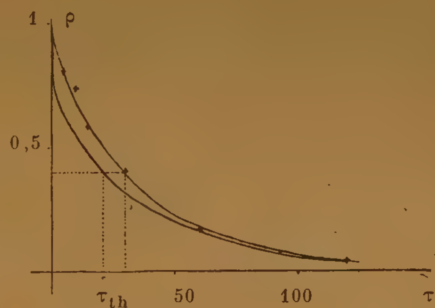


Fig. 2. — Autodiffusion du mercure à 20° C.

Mais comme de toute façon les activités finissent par s'égaliser dans les deux phases quand on se rapproche de l'équilibre, l'effet provoqué par l'existence d'un coefficient de transfert h non infini devient de moins en moins important, de telle sorte que les coefficients D calculés dans l'hypothèse de l'identité des activités sur la surface de séparation des phases pendant toute la durée de la diffusion, doivent tendre vers une limite D_∞, égale dans le cas de la figure 2 à 6.10^{-8} cm²/sec.

Ainsi, non seulement on obtient à l'aide des tables numériques II, III et IV une valeur plus correcte du coefficient d'autodiffusion (en général un peu plus petite que celles antérieurement indiquées), mais encore on est conduit à une discussion plus complète des résultats en comparant l'évolution réelle du phénomène de diffusion étudié avec les prévisions de la théorie.

APPENDICE MATHÉMATIQUE

On sait que la transformation de LAPLACE constitue souvent la méthode d'intégration la plus rapide des équations auxquelles donnent lieu les problèmes de régime variable ([9]). Elle ramène ici les équations (16'), (17') et (18') à des équations différentielles dont les constantes d'intégration doivent vérifier des conditions simples. Ainsi dans le cas du cylindre, le système (17') est remplacé par l'équation :

$$\frac{d^2 \bar{v}}{d \xi^2} + \frac{1}{\xi} = p\bar{v} - v(o) \qquad (48)$$

et les conditions :

$$\left(\frac{d\bar{v}}{d\xi}\right)_0 = 0 \qquad (49)$$

$$\gamma \left(\frac{d\bar{v}}{d\xi}\right)_1 = -\left\{ p\bar{u} - u(o) \right\} = -\left\{ p\bar{v}_1 - u(o) \right\} \qquad (50)$$

où $\bar{v}(p)$ représente la transformée de LAPLACE de $v(\xi, \tau)$:

$$\bar{v}\,(p) \equiv \bar{v}\,(q^2) \equiv \int_0^\infty e^{-p\tau}\, v(\xi, \tau)\, d\tau$$

Dans le cas où la phase marquée initialement est la phase liquide :

$$v\,(O) = 0 \qquad , \qquad u\,(O) = 1$$

et la solution générale de (48) a pour expression :

$$\bar{v} = A\, I_0(q\xi) + B\, K_0(q\xi)$$

I_0 K_0 fonctions de BESSEL d'ordre zéro et d'argument imaginaire. La condition (49) donne B = 0 ; la condition (50) détermine A :

$$A = \frac{1}{q^2 I_0\,(q) + \gamma\, q\, I_1\,(q)}$$

On a donc :

$$\bar{v} = \frac{I_0\,(q\xi)}{q^2\, I_0\,(q) + \gamma\, q\, I_1\,(q)} \qquad (51)$$

d'où $v(\xi, \tau)$ en calculant les résidus correspondant aux pôles de la fonction $\bar{v}$, qu'on obtient à l'aide de l'équation (27).

Dans le cas où la phase marquée initialement est la phase solide :

$$u\,(O) = 0 \qquad , \qquad v\,(O) = 1$$

et la solution générale de (48) est :

$$\bar{v} = A\, I_0\,(q\xi) + B\, K_0\,(q\xi) + \frac{1}{q^2}$$

avec :

$$B = 0 \text{ et } A = -\frac{1}{q^2\, I_0\,(q) + \gamma\, q\, I_1\,(q)}$$

On a donc :

$$\bar{v} = \frac{1}{q^2} - \bar{v}' \text{ et } v\,(\xi, \tau) = 1 - v'\,(\xi, \tau)$$

où $\bar{v}'(p)$ et $v'(\xi, \tau)$ sont les fonctions obtenues dans le cas où la phase marquée initialement est la phase liquide.

Bien que les séries exponentielles représentant les fonctions v et u soient convergentes, pour les faibles valeurs de τ, il est plus commode d'utiliser un développement en série suivant les puissances croissantes de τ (entières ou fractionnaires). Pour trouver le développement relatif au cylindre, on exprime les transformées de LAPLACE $\bar{v}(p)$ et $\bar{u}(p) = \bar{v}(p)_{\xi=1}$ en fonction des puissances de $1/p$ à l'aide des formules asymptotiques qui donnent les fonctions de BESSEL $I(z)$ à partir des puissances de $1/z$, et on revient terme à terme aux fonctions cherchées. On trouve ainsi pour ρ :

$$\bar{\rho} = \frac{1}{p} + (\gamma + 2) \left\{ \frac{1}{p^2}\left(\gamma + \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{p^3}\left(\gamma^3 + \frac{3}{2}\gamma + \frac{1}{8}\right) + \ldots - \frac{1}{p^{3/2}} - \frac{1}{p^{5/2}}\left(\gamma^2 + \gamma - \frac{1}{8}\right) - \ldots \right\}$$

et :

$$\rho\,(\tau) = 1 + (\gamma + 2) \left\{ \tau\left(\gamma + \frac{1}{2}\right) + \frac{\tau^2}{2}\left(\gamma^3 + \frac{3}{2}\gamma^2 + \frac{1}{8}\right) + \ldots - 2\sqrt{\frac{\tau}{\pi}} - \frac{4}{3}\tau\sqrt{\frac{\tau}{\pi}}\left(\gamma^2 + \gamma - \frac{1}{8}\right) - \ldots \right\}$$

On traite de façon très semblable le problème de la diffusion dans une lame plane ou une sphère, mais on obtient des formules valables pour les faibles valeurs de τ en développant les transformées de LAPLACE suivant les puissances de e^{-p}. En se limitant aux deux premiers termes, on obtient :

pour la lame plane :

$$\rho\,(\tau) = 1 + (\gamma + 1) \left\{ \gamma\tau + \gamma^3\frac{\tau^2}{2} + \ldots - 2\sqrt{\frac{\tau}{\pi}} - \frac{4}{3}\gamma^2\tau\sqrt{\frac{\tau}{\pi}} - \ldots \right\}$$

et pour la sphère :

$$\rho\,(\tau) = 1 + (\gamma + 3) \left\{ (\gamma + 1)\tau + (\gamma^3 + 3\gamma^2 + \gamma)\frac{\tau^2}{2} - 2\sqrt{\frac{\tau}{\pi}} - \frac{4}{3}(\gamma^3 + 2\gamma)\,\tau\sqrt{\frac{\tau}{\pi}} - \ldots \right\}$$

Je remercie Mme JOLIOT-CURIE, Directeur de l'Institut du Radium, de l'intérêt qu'elle a pris à cette étude. Je remercie également M. HAISSINSKY qui m'a suggéré d'entreprendre ce travail et m'a apporté constamment ses encouragements et conseils, et M. MAYOT dont l'aide amicale dans l'analyse des problèmes étudiés ici m'a été d'un grand secours.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Voir par exemple J. C. HUTTER. — *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **17**, 45 D.
(2) H. W. MARCH et W. WEAVER. — *Phys. Rev.*, 1928, **31**, 1072.
(3) Travail non publié, communiqué par M. HAISSINSKY, par l'intermédiaire duquel nous devons remercier le Professeur WAGNER. Voir aussi : H. DUNWALD et C. WAGNER. — *Z. Phys. Chem.*, 1934, B **24**, 53.
(4) K. E. ZIMENS. — *Ark. Kemi*, 1945, **20 A**, nº 18.
(5) M. HAISSINSKY. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 933.
(6) M. HAISSINSKY et M. COTTIN. — *J. Phys. Rad.*, 1950, **11**, 611.
(7) M. HAISSINSKY et D. PESCHANSKY. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 191.
(8) D. PESCHANSKY. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 933.
(9) Cf. CARSLAW et JAEGER. — *Conduction of Heat*, Clarendon Press, Oxford (1941).

INFLUENCES STRUCTURELLES SUR LA FRÉQUENCE INFRAROUGE DU CARBONYLE

par E. D. BERGMANN* et S. PINCHAS**

Manuscrit reçu le 9-7-52

Une communication récente ([1], [2]) signalait que le groupement C = O dans les « cétones fulvéniques » tétraphénylcyclopentadiénone, diphényl-2,3indone et fluorénone absorbe dans l'infrarouge vers 1.710 cm^{-1}. Des formes ioniques, donc, ne contribuent que très faiblement à l'état actuel de ces molécules, la longueur d'onde de la fréquence carbonylique reflétant, en général, le degré de nature ionique de la double liaison C = O dans le composé ([3], [4], [5]).

Les facteurs déterminant la fréquence infrarouge du carbonyle ont été étudiés plus amplement, prenant comme point de départ la fréquence caractéristique ([6]) des cétones aliphatiques simples (1.718-1.721 cm^{-1}) ([7], [8]). [Pour une évaluation de l'effet d'hyperconjugaison sur cette fréquence dans les cétones aliphatiques, voir Bonino et Chiorboli ([9]).]

* Département Scientifique, Ministère de la Défense, Tel-Aviv, Israël.

** Weizmann Institute of Science, Réhovoth, Israël.

A. Fluorénones substituées.

Dans les benzologues de la fluorénone, sauf dans le cas de la benzo-2,3 fluorénone, le carbonyle est plus ionique que dans la fluorénone même ; deux noyaux additionnels sont plus efficaces qu'un seul. Si l'on considère le caractère non-ionique du carbonyle dans la fluorénone comme résultant de la compensation du moment C = O et du moment C = C dans les fulvènes ([1]), on arrivera à la conclusion que l'augmentation prévue théoriquement ([11]) du moment dipolaire dans les dibenzo-3,4,5,6 et -1,2,7,8 fulvènes demanderait un caractère encore moins ionique dans les fluorénones correspondantes que dans la fluorénone non substituée. Cette hypothèse de l'additivité géométrique des effets dipolaires est donc trop schématique pour expliquer les observations.

Une comparaison des chiffres avec ceux publiés dans un récent mémoire de Josien et Fuson ([11a])

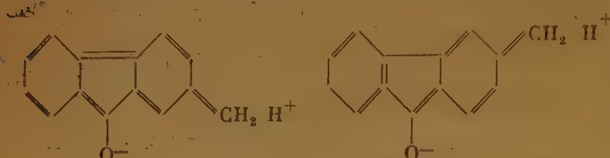
Tableau I

Absorption carbonylique de fluorénones substituées

	Fréquence (cm^{-1})	Solvant (1 cm^3)	Substance (g)	Epaisseur de cuvette (mm.)
Fluorénone ([1])	1718	CCl_4	0,030	0,1
Benzo-1,2 fluorénone	1702	CCl_4	0,030	0,1
Benzo-2,3 fluorénone	1718	CCl_4	~ 0,010***	0,1
Benzo-3,4 fluorénone	1712	CCl_4	0,010	0,1
Dibenzo-1, 2, 3, 4 fluorénone	1700	$CHCl_3$	0,074	2,0
Dibenzo-1, 2, 7, 8 fluorénone	1697	$CHCl_3$	0,005	2,0
Dibenzo-3, 4, 5, 6 fluorénone	1704	$CHCl_3$	0,013	2,0
Méthyl-2 fluorénone	1713	$CHCl_3$	0,009	0,1
Méthyl-3 fluorénone	1712	$CHCl_3$	0,010	0,1
Diméthyl-2,7 fluorénone	1712	CCl_4	0,050	0,1
Bromo-1 fluorénone	1726	CCl_4	~ 0,020***	0,1
Bromo-2 fluorénone	1722	CCl_4	0,010	2,0
Bromo-3 fluorénone	1724	CCl_4	~ 0,020***	0,1
Bromo-4 fluorénone	1725	CCl_4	0,040	0,1
Dibromo-2,7 fluorénone	1727	CCl_4	0,009	2,0

(***) Solution saturée.

montre que le chloroforme, employé comme solvant dans quelques cas, a la tendance de diminuer la fréquence carbonylique. Cet effet peut être décrit comme formation de « liaisons hydrogène » ou comme augmentation du caractère ionique sous l'influence du solvant. Le faible abaissement de la fréquence carbonylique dans les solutions chloroformiques de la méthyl-2 et la méthyl-3 fluorénone pourrait donc être expliqué par une contribution des structures comme les suivantes [12] :



Il est intéressant que la diméthyl-2,3 indone aussi, dans sa solution chloroformique (0.011 gr. plus 1 cm^3 de chloroforme ; épaisseur de cuvette : 2 mm.) montre une fréquence un peu plus basse (1.704 cm^{-1}) que la diphényl-2,3 indone (1.710 cm^{-1}).

La bromuration de la fluorénone n'influence guère le caractère ionique du carbonyle. Tous les bromo-fluorénones sont un peu moins polaires que la fluorénone même ; ce phénomène est plus prononcé dans la dibromo-2,7 fluorénone, probablement grâce au double effet — $\mathfrak{J}$ des deux atomes de brome qui augmente le caractère non polaire de la double liaison C = O, compensant leur effet + T (*).

(*) Un effet analogue se trouve dans la dibromo-2,2 cholestanone (1.737 cm^{-1}) et la dibromo-2,4 cholestanone (1.756 cm^{-1}) [13, 14]. (voir aussi : 14a, 14b).

B. Aldéhydes et cétones aromatiques avec substituants basiques.

Le caractère ionique de la double liaison dans l'aldéhyde benzoïque (1.705 cm^{-1}) [16] et l'acétophone (1.690 cm^{-1}) [17,18,19,20] est augmenté par l'introduction d'un groupe diméthyl-amino en para, causant un déplacement de la fréquence carbonylique à 1.672 et 1.646 cm^{-1}. Soloway et Friess [21] ont observé une valeur de 1.634 cm^{-1} pour la *p*-aminoacétophénone dans l'état solide. Une diminution analogue de la fréquence prend place dans la série de la benzylidène-acétone (1.668 cm^{-1}) [22] et de la dibenzylidène-acétone (1.656 cm^{-1}) [1] ; la mesure des moments dipolaires [23] a conduit au même résultat : des structures comme :



(dans le cas de l'aldéhyde diméthylaminobenzoïque) jouent apparemment un rôle important.

Un effet analogue, mais plus faible est observé dans la *méta*-amino acétophénone ; il est parallèle à l'exaltation de la réfraction moléculaire dans le *méta*-diméthylaminobenzoate d'éthyle [24] et semble être produit par le groupement basique induisant une forte charge négative dans les positions ortho et para par rapport au carbonyle ou carbométhoxyl et facilitant ainsi le déplacement d'électrons du noyau vers ces groupements.

Il est bien probable que l'effet observé dans les composés du type *p*-diméthylamino-benzaldéhyde

(**) D'après Barnes *et al.* [15], about 1.670 cm^{-1}.

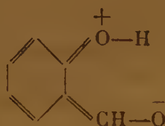
(***) Epaisseur de cuvette : 2,0 mm.

Tableau II

Absorption carbonylique de quelques aldéhydes et cétones aromatiques
(Epaisseur de cuvette : 0,1 mm.)

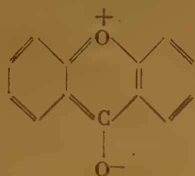
	Fréquence (cm^{-1})	Solvant (1 cm^3)	Substance (g)
Diméthylamino-4 benzaldéhyde	1672	CCl_4	0,080
Diméthylamino-4 acétophénone	1646	$CHCl_3$	0,072
Amino-3 acétophénone	1672	$CHCl_3$	0,062
(*p*-Diméthylaminocinnamylidène)-acétone	1642	$CHCl_3$	0,065
(*p*-Diméthylaminocinnamylidène)-acétophénone	1646	$CHCl_3$	0,043
Bis-(diméthylamino-4 benzylidène) acétone	1632	$CHCl_3$	0,043
Aldéhyde salicylique	1669**	CCl_4	0,075
Aldéhyde anisique	1692	CCl_4	0,075
Xanthone	1658	$CHCl_3$	0,095***
Thioxanthone	1629	$CHCl_3$	0,050
Diphényl-10,10 anthrone	1660	$CHCl_3$	0,054

est responsable pour le déplacement de la fréquence carbonylique quand on introduit des groupes hydroxyl dans les positions ortho ou para de l'aldéhyde benzoïque et l'acétophénone, par exemple dans le cas de l'aldéhyde salicylique ([15], [25]) :



ou de l'oxy-2 acétophénone ([25]).

Un déplacement parallèle, mais moins prononcé, est observé dans l'aldéhyde anisique (1.692 cm^{-1}) et pour la *p*-oxy- et la *p*-méthoxy-acétophénone, dont Soloway et Friess ([21]) ont trouvé la fréquence carbonylique à 1.637 et 1.658 cm^{-1}. La basse fréquence carbonylique dans la xanthone et la thioxanthone, comparée avec celle de la benzophénone (1.663 cm^{-1}) ([1], [20]) et de son dérivé *p*-méthyle ([20]) est attribuable à des structures analogues, par exemple :

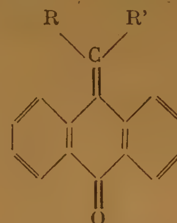


stabilisées par l'arrangement anthracénoïde des doubles liaisons. Cette observation est d'accord avec la basse fréquence de la diméthyl-2,6 pyrone (1.670 cm^{-1}) ([17]) et avec les propriétés chimiques et physiques de cette série de substances ([26]). Que ce n'est pas l'incorporation du carbonyle de la benzophénone dans un noyau qui est responsable pour le déplacement de fréquence est évident par la comparaison avec l'anthrone (1.670 cm^{-1}) [([5]), voir ([11a]) : 1.665 cm^{-1}] et la diphényl-10,10 anthrone qui est à peu près aussi ionique que la benzophénone (Josien et Fuson ([11a]) : 1.670 cm^{-1} dans le sulfure de carbon).

C. Type Méthylène-anthrone.

La théorie prévoit et l'expérience confirme que les aldéhydes et cétones α, β-non-saturées montrent un caractère plus ionique (fréquence carbonylique plus basse) que les substances saturées correspondantes ([1], [16], [19], [21], [22], [27]). Cette règle s'applique aussi aux cyclohexénones- Δ^2 et aux cyclopenténones- Δ^2 ([16], [28]) et, d'une façon plus prononcée, aux *p*-quinones. La fréquence carbonylique de la quinone ([5]), l'α-naphthoquinone ([29], [30]), l'anthraquinone ([5]) et la diphénoquinone ([29], [30]) se trouve à 1.660, 1.664, 1.676, 1.626 cm^{-1} [pour la 3,8- et la 3,10-quinone du pyrène, voir Josien et Fuson ([10]), pour la dibenzo-1, 2,6,7 pyrène- 3,8- quinone, voir Johnson *et al.* ([29]) et Hadzi et Sheppard ([30])]. La séquence de ces quinones est semblable à celle des quino-diméthanes correspondants ([31]).

A ce sujet, les fréquences carbonyliques de quelques méthylène-anthrones :



sont intéressantes, comme leurs propriétés physiques extraordinaires ont été attribuées au caractère extrêmement ionique de la double liaison C = O ([32]-[37]). Suivent les résultats :

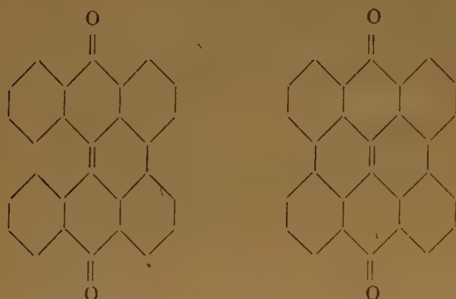
Composé	Fréquence	Solvant (1 cm^3)	Substance (gr.)	Epaisseur de cuvette (mm.)
Benzylidène-anthrone (I)	1660	$CHCl_3$	0,023	2,0
Benzhydrylidène-anthrone (II)	1668	CCl_4	0,024	0,1
p, *p*'-Diméthoxy-benzhydrylidène-anthrone	1667	CCl_4	0,027	0,1
Fluorénylidène-anthrone (III)	1674*	$CHCl_3$	0,02	2,0
Xanthylidène-anthrone (IV)	1663	$CHCl_4$	0,02	2,0
Bianthrone (V)	1665	$CHCl_3$	~ 0,02***	2,0
Dibromo-2,2' bianthrone	1663	$CHCl_3$**	0,018	2,0
Dibromo-4,4' bianthrone	1672	$CHCl_3$	~ 0,01***	2,0
Diméthyl-4,4' bianthrone	1667	$CHCl_3$	~ 0,02***	2,0
[Anthrone ([5])	1670			]

(*) Une deuxième bande à 1.641 cm^{-1} est attribuable à la double liaison C = C.

(**) Suspension.

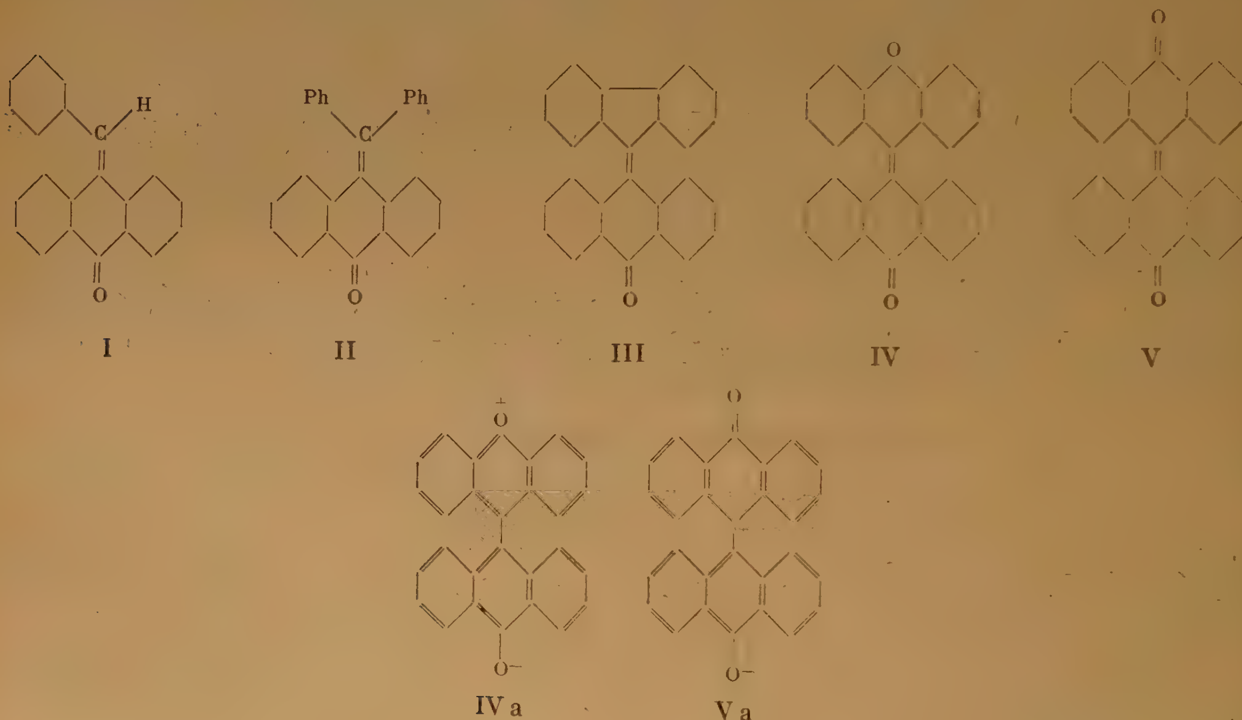
(***) Solution saturée.

Ces valeurs sont d'accord avec les fréquences observées par JOHNSON *et al.* [29] et par HADZI et SHEPPARD [30] pour l'hélianthrone (JOSIEN et FUSON [11a] : 1.661 cm^{-1}). et la méso-naphthodianthrone dont la similarité structurelle avec les méthylène-anthrones est évidente :



La benzhydrylidène-anthrone (II) et son dérivé diméthoxylé montrent à peu près la même fréquence carbonylique que l'anthrone, très probablement parce que les deux moitiés de la molécule ne peuvent s'arranger que difficilement dans une forme plane (interférence stérique des atomes ortho d'hydrogène). Dans les autres substances, l'effet du solvant (chloroforme) intervient dans une certaine mesure ; les valeurs dans le tétrachlorure ou le sulfure de carbone sont d'après JOSIEN et FUSON [11a] : I 1.666 ; III 1.678 ; V 1.671 ; dibromo-2,2'-V 1.675 et dibromo-4,4'-V 1.677 cm^{-1}. Il est évident que la xanthylidène-anthrone (IV) et la bianthrone (V) et ses dérivés aussi ne montrent aucun effet de conjugaison entre la double liaison centrale et le groupe carbonyle ; des structures comme (IV *a*) et (V *a*) sont rendues impossibles par l'absence de planéité.

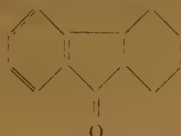
La fluorénylidène-anthrone (III) possède un carbonyle moins ionique que l'anthrone même ; peut-être cet effet reflète le caractère ionique de la double liaison semicyclique dans les fulvènes, dont le moment est dirigé vers le noyau, donc dans un sens inverse du moment dipolaire du carbonyle. Comme dans le dibiphénylène-éthylène [38], la double liaison centrale de la fluorénylidène-anthrone (III) ne perd pas complètement son caractère oléfinique malgré la distorsion de la structure.



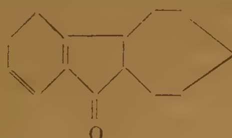
D. Les Cyclo-alkanones et leurs benzologues.

La cyclopentanone (1.739) et la cyclohexanone (1.714) n'ont pas la même fréquence carbonylique [7, 17], peut-être à cause de tensions internes différentes [39, 40, 40a]. On a mesuré aussi l'absorption carbonylique de la cycloheptanone (0,062 gr. + 1 cm^3 de CCl_4; cuvette de 0,1 mm.) ; elle est située à 1.705 cm^{-1}. (SORM *et al.* [41] rapportent une valeur de 1.693 cm^{-1} pour le système cycloheptanonique.) Les fréquences

infrarouges montrent, donc, un abaissement continu dans le nombre d'ondes du groupe C = O avec l'augmentation de la grandeur du cycle. Tandis qu'une multiple substitution autour du groupe carbonylique de la cyclohexanone a parfois un effet bathochrome ([42], voir aussi [43]), un seul méthyle n'a presque pas d'influence : méthyl-2 cyclohexanone (0,060 gr. + 1 cm³ de CCl_4 ; cuvette de 0,1 mm.) absorbe à 1.716 cm^{-1}. (Le chiffre de CHERRIER ([42]) ne pouvait être confirmé. BARRIOL et CHERRIER ([43]) d'ailleurs, énoncent l'hypothèse qu'une augmentation du caractère ionique du C = O cause une *augmentation* de sa fréquence infrarouge caractéristique ; cette hypothèse ne paraît plus acceptable.) C'est aussi le cas pour la méthyl-2 cyclopentanone ([20]). Un abaissement de fréquence semblable à celui dans la série des cycloalkanones est observée dans la série α-hydrindone (0,087 gr. + 1 cm³ de CCl_4 ; cuvette de 0,1 mm.) (1.721 cm^{-1}) (voir [44]), hexahydro-1,2,3,4,10,11 fluorénone :

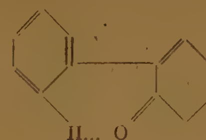


(1.715 cm^{-1}) ([45]), pentaméthyléno-2,3 α-hydrindone :



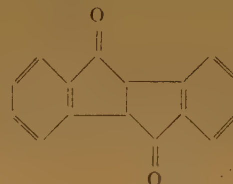
(1.706 cm^{-1}) ([45]) ; leurs carbonyles sont moins ioniques que ceux de l'acétophone.

α-Tétralone (0,082 gr. + 1 cm³ de CCl_4 ; cuvette de 0,1 mm.) montre l'absorption carbonylique à 1.691 cm^{-1} ; elle se rapproche de l'acétophénone plus que de l'α-hydrindone ([44]). On trouve ici le même effet que dans la comparaison des cyclohexénones- et cyclopenténones-Δ^2 ([16]). L'introduction d'un phényle dans la position 2 de la Δ^2-cyclohexénone (1.680 cm^{-1}) abaisse encore plus la fréquence carbonylique (0,053 gr. plus 1 cm³ de chloroforme ; épaisseur de la cuvette : 0,1 mm. : 1.674 cm^{-1}). Peut-être, il y a ici l'effet d'un « hydrogen bond » comme :



([46]).

A ce sujet, la 9,12-diphénsuccindanédione mérite d'être discutée :



Elle montre deux fréquences carbonyliques (1.698 et 1.712 cm^{-1}) quand on l'étudie comme suspension dans l'huile de paraffine.

E. Aniles.

Afin d'examiner si la double liaison C = N montre des phénomènes analogues au carbonyle, on a étudié les quatre aniles suivants (cuvette de 0,1 mm.) :

Anile de	Substance (g)	Solvant (1 cc.)	Fréquence (cm^{-1})
méthylisobutyl-cétone	0,092	CCl_4	1658
benzophénone	0,100	$CHCl_3$	1614
fluorénone	0,094	$CHCl_3$	1647
diphényl-2,3 indone	0,060	$CHCl_3$	1631

L'anile de la benzophénone est plus ionique que celui de la méthylisobutylcétone ; les aniles des deux cétones fulvéniques montrent une polarité réduite en comparaison avec celui de la benzophénone, mais le phénomène est moins prononcé que dans les cétones mêmes. Il est intéressant que l'acétone-oxime (solide) absorbe à 1.675 cm^{-1} ([20]) (d'après RANDALL *et al.* ([17]) à 1.689 cm^{-1}), et que l'absorption des oximes de la cyclopentanone et la cyclohexanone diffère par 15 cm^{-1} (1.684 et 1.669 cm^{-1}).

La signification théorique, *au point de vue des calculs de la mécanique ondulatoire*, des résultats présentés dans cet article est analysée par BERTHIER, B. PULLMAN et PONTIS dans un article récemment publié dans ce journal ([46a]).

Mesures et matériaux

Les spectres infrarouges ont été mesurés avec un spectromètre modèle 12 C de PERKIN-ELMER avec un prisme de NaCl. *α-Hydrindone*, *α-tétralone*, *cyclopentanone*, *cyclohexanone*, *méthyl-2 cyclohexanone* et *cycloheptanone* : échantillons commerciaux, purifiés par distillation dans le vide. La *diméthylamino-4* et l'*amino-3 acétophénone*, la *p-diméthylamino-cinnamylidène-acétone* et *-acétophénone* et la *bis-(diméthylamino-4 benzylidène) acétone* ont été préparées par A. WEIZMANN [23].

Benzo-1,2 fluorénone [47] : aiguilles oranges, F 135°, recristallisées dans l'alcool.

Benzo-2,3 fluorénone [48] : aiguilles jaunes, F 152°, recristallisées dans l'alcool.

Benzo-3,4 fluorénone [49] : F 161°, dans le toluène.

Dibenzo-1,2,3,4 fluorénone [50] : par oxydation du dibenzo-1,2,3,4 fluorène [51] ; recristallisée dans le benzène ; F 189°.

Dibenzo-1,2,7,8 fluorénone : préparée d'après WANSCHEIDT [52, 53] ; F 272°.

Dibenzo-3,4,5,6 fluorénone : préparée d'après MARTIN [54, voir 53] ; F. 222-223°.

Méthyl-2 et méthyl-3 fluorénone : préparée d'après RITCHIE [55] ; F 62° (recristallisée dans l'éther de pétrole) et 70.5° (dans l'hexane) [56].

Diméthyl-2,7 fluorénone : préparée d'après BERGMANN *et al.* [56] ; F 157° (dans un mélange de toluène et d'heptane).

Bromo-2 fluorénone [57] : dans l'alcool isopropylique ; F 143°.

Bromo-4 fluorénone [58] : dans le benzène-heptane, F 127-128°.

Bromo-1 fluorénone [59] : dans l'éther de pétrole, F 135°.

Bromo-3 fluorénone est préparée d'après MILLER et BACHMAN [60], mais avec les modifications suivantes :

(p-Bromobenzoyl)-2 benzamide. On chauffe à reflux un mélange de l'acide (26,5 gr.), pentachlorure de phosphore (18,5 gr.) et de benzène sec (100 cm³) jusqu'à la fin de l'évolution d'acide chlorhydrique. La solution est évaporée dans le vide et le résidu dissous deux fois dans le dioxane anhydre (20 cm³) et évaporé de nouveau. La solution dioxanique (100 cm³) est traitée par un courant d'ammoniac gazeux (réaction exothermique) et diluée à l'eau. On essore le produit, le lave à l'eau et le sèche. Rendement, 24 gr. ; F 189-190° (lit. [60] : 184-185°).

Bromo-4 amino-2' benzophénone. On ajoute l'amide (24 gr.) à une solution de 14,5 gr. de potasse caustique et 15,3 gr. de brome dans 140 cc. d'eau froide. Après addition de 20,5 gr. de potasse caustique dans 36 cc. d'eau glacée, on chauffe lentement à 80°, en agitant, filtre le produit qui se sépare, le lave et le sèche dans le vide. (Le bisulfite de sodium précipite 3-4 gr. de l'amide original des eaux-mères.) On prépare le chlorhydrate (dans l'éther anhydre avec l'acide chlorhydrique) et on le décompose avec une solution diluée d'ammoniac. F 103-105° (lit. [60] : 107°).

Bromo-3 fluorénone est recristallisée dans un mélange de benzène et alcool. F 164-165°.

Dibromo-2,7 fluorénone [61] : recristallisée dans l'alcool butylique, F 202°.

Diméthyl-2,3 indone [62] : recristallisée dans l'éther de pétrole, F 80°.

Thioxanthone [63] : recristallisée dans l'alcool butylique, F 207°.

Diphényl-10,10 anthrone est préparé d'après DE BARRY BARNETT, COOK et NIXON [64] par réaction entre l'*o*-dibenzoyl-benzène et le magnésien du bromobenzène et chauffage du produit brut à 300° pendant 30 minutes. La cétone est recristallisée dans l'alcool isopropylique, F 192°.

Diphénsuccindanedione [65] : recristallisée dans l'alcool isopropylique, F 212°.

Benzophénone-anile [66] : recristallisé dans l'alcool, F 113-114°.

Fluorénone-anile [67] : on chauffe à 130° pendant 30 minutes le mélange de 5 gr. de fluorénone, 5 gr. d'aniline et 0,5 gr. de chlorure de zinc. Le produit est extrait au chloroforme et le résidu recristallisé dans l'éther de pétrole ; F 89°.

Anal. $C_{19}H_{13}N$. Calc. N 5,5 Tr. N 5,8.

Diphényl-2,3 indone-anile a été décrit par SCHLENK et BERGMANN [68], mais leur produit n'était pas pur. La masse huileuse obtenue par chauffage à 160°, pendant 3 heures, de 7,0 gr. de diphénylindone, 2,4 gr. d'aniline et 0,1 gr. d'iode est digérée avec un mélange d'acétone et d'alcool et le corps solide recristallisé dans l'alcool butylique. Au commencement, un peu de diphénylindone cristallise ; après quelque temps, apparaissent les cristaux rouge-orange de l'anile. Recristallisés dans le méthylcyclohexane, ils fondent à 173-174°.

Anal. $C_{21}H_{19}N$. Calc. N 4,0 Tr. N 4,2.

Méthylisobutylcétone-anile : en contradiction avec l'hypothèse acceptée [69], les cétones aliphatiques sont capables de donner des aniles par condensation azéotropique [69a]. En chauffant au reflux 25 gr. de méthyl*iso*butylcétone et 23 gr. d'aniline dans 50 cc. de benzène, on obtient la quantité théorique d'eau en 5 heures (66 % en une heure). Le produit distille à 126-128° sous 29 mm. ; rendement, 19 gr. (43 %).

n_D^{30} 1,5095 ; d_4^{30} 0,9194. Réfraction moléculaire, calc. 56,70 ; trouvée 57,00.

Anal. $C_{12}H_{17}N$. Calc. N 8,0 Tr. N 8,0.

Benzylidène-anthrone (I) ([70]) : recristallisée dans l'alcool. F 127°.

Benzhydrylidène-anthrone (II) ([70]) : recristallisée dans l'acide acétique glacial. F 208°.

Fluorénylidène-anthrone (III) ([37]) : recristallisée dans le xylène. F 280° (Déc.).

Xanthylidène-anthrone (IV) ([71]) : recristallisée dans le toluène. F 201°.

Bianthrone (V) ([72]) : recristallisée dans un mélange de tétrachloro-éthane et éther de pétrole.

p,p'-Diméthoxy-benzhydrylidène-anthrone ([37, 71, 73]), recristallisée dans l'acide acétique glacial. F 192°.

Dibromo-2,2' bianthrone, dibromo-4,4' bianthrone et diméthyl-4,4'-bianthrone ont été préparées d'après BERGMANN et LOEWENTHAL ([38]).

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. BERGMANN, BERTHIER, GINSBURG, HIRSHBERG, LAVIE, PINCHAS, B. PULLMAN et A. PULLMAN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **18**, 661.
(2) E. BERGMANN et PINCHAS. — *Bull. Res. Council Israel*, 1952, **1**, n° 4, 87.
(3) RICHARDS et THOMPSON. — *J. Chem. Soc.*, 1947, 1248.
(4) HARTWELL, RICHARDS et THOMPSON. — *J. Chem. Soc.*, 1948, 1436.
(5) FLETT. — *J. Chem. Soc.*, 1948, 1441.
(6) Voir FRANCIS. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 942.
(7) RASMUSSEN *et al.* — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1068.
(8) RÉCART. — *Compt. Rend.*, 1951, **233**, 383.
(9) BONINO et CHIORBOLI. — *Chem. Abstr.*, 1951, **45**, 7873.
(10) JOSIEN et FUSON. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 478.
(11) A. PULLMAN, B. PULLMAN, E. BERGMANN, BERTHIER et PONTIS. — *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **18**, 681.
(11 *a*) JOSIEN et FUSON. — *Bull. Soc. Chim.*, 1952, **19**, 389.
(11 *b*) GRAY et HIDALGO. — *Compt. Rend.*, 1952, **235**, 152.
(12) E. BERGMANN et FISCHER. — *J. Chim. phys.*, 1952, **49**, 140.
(13) INHOFFEN *et al.* — *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1951, **84**, 361.
(14) JONES, HUMPHRIES et DOBRINER. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 956.
(14 *a*) JONES, HUMPHRIES, HERLING et DOBRINER. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 2820.
(14 *b*) JONES, RAMSAY, HERLING et DOBRINER. — *Ibid.*, 1952, **74**, 2828.
(15) Voir BARNES, GORE, LIDDELL et WILLIAMS. — *Infrared Spectroscopy* (New-York, 1944).
(16) GROVE et WILLIS. — *J. Chem. Soc.*, 1951, 877.
(17) RANDALL, FOWLER, FUSON et DANGL. — *Infrared Determination of Organic Structures* (New-York, 1949).
(18) CHERRIER. — *Compt. Rend.*, 1947, **225**, 997.
(19) LECOMTE, GRAY et TABOURY. — *Bull. Soc. Chim.*, 1947, 774.
(20) CROSS et ROLFE. — *Trans. Faraday Soc.*, 1951, **47**, 354.
(21) SOLOWAY et FRIESS. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 5000.
(22) RAO. — *Proc. Roy. Soc.*, A, 1926, **113**, 208.
(23) A. WEIZMANN. — *Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 329. Voir : E. BERGMANN et A. WEIZMANN. — *Ibid.*, 1936, **32**, 1318.
(24) CURRAN et PALERMITI. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 3733.
(25) GORDY. — *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, 516.
(26) Pour une revue, voir E. BERGMANN et A. WEIZMANN. — *Chem. Rev.*, 1941, **29**, 553.
(27) NAVES et LECOMTE. — *Compt. Rend.*, 1951, **233**, 389.
(28) JOSIEN, FUSON et CARY. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 4445.
(29) JOHNSON, QUAYLE, ROBINSON, SHEPPARD et TODD. — *J. Chem. Soc.*, 1951, 2633.
(30) HADZI et SHEPPARD. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 5460.
(31) A. PULLMAN, B. PULLMAN, E. BERGMANN, BERTHIER, FISCHER, GINSBURG et HIRSHBERG. — *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **18**, 707.
(32) HIRSHBERG, LOEWENTHAL, E. BERGMANN et PULLMAN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **18**, 88.
(33) HIRSHBERG. — *Bull. Israeli Res. Council*, 1951, **1**, n° 3, 123.
(34) HIRSHBERG. — *Compt. Rend.*, 1950, **231**, 903.
(35) E. BERGMANN et LOEWENTHAL. — *Bull. Soc. Chim.*, 1952, **19**, 66.
(36) B. PULLMAN, A. PULLMAN, BERTHIER et PONTIS. — *Bull. Soc. Chim.*, 1952, **19**, 271.
(37) E. BERGMANN, HIRSHBERG et LAVIE. — *Bull. Soc. Chim.*, 1952, **19**, 268.
(38) E. BERGMANN, BERTHIER, A. PULLMAN et B. PULLMAN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 1079.
(39) BROWN, FLETCHER et JOHANNESEN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **53**, 212.
(40) BLADON *et al.* — *J. Chem. Soc.*, 1951, 2402.
(40 *a*) TABOURY et GRAY. — *Compt. Rend.*, 1952, **234**, 2181.
(41) SORM, DOLEJS et PLIVA. — *Chem. Abstr.*, 1951, **45**, 8482.
(42) CHERRIER. — *Compt. Rend.*, 1947, **225**, 1063.
(43) BARRIOL et CHERRIER. — *Compt. Rend.*, 1948, **226**, 1979.
(44) Voir : LECOMTE. — *J. Phys. Radium*, 1945, **6**, 257.
(45) GUTSCHE. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 786.
(46) JONES et BADGER. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 3132.
(46 *a*) BERTHIER, B. PULLMAN et PONTIS. — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, 367.
(47) ORCHIN et REGGEL. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 436.
(48) THIELE et SCHNEIDER. — *Annalen*, 1909, **369**, 293.
(49) SCHAARSCHMIDT. — *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1916, **49**, 1444. SCHAARSCHMIDT et GEORGEACOPOL. — *Ibid.*, 1918, **51**, 1082.
(50) KOELSCH. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 480.
(51) E. BERGMANN et F. BERGMANN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 1805.
(52) WANSCHEIDT. — *Ber.*, 1926, **59**, 2092.
(53) SWAIN et TODD. — *J. Chem. Soc.*, 1941, 674.
(54) MARTIN. — *J. Chem. Soc.*, 1941, 679.
(55) RITCHIE. — *J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales*, 1946, **80**, 33. (*Chem. Abstr.*, 1947, **41**, 3094.)
(56) E. BERGMANN, BERTHIER, HIRSHBERG, LOEWENTHAL, B. PULLMAN et A. PULLMAN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **18**, 669.
(57) COURTOT. — *Ann. Chim.*, 1930 (10), **14**, 5.
(58) E. BERGMANN, BERTHIER, FISCHER, HIRSHBERG, LAVIE, LOEWENTHAL et B. PULLMAN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1952, **19**, 78.
(59) HUNTRESS, PFISTER et PFISTER. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 2845.
(60) MILLER et BACHMANN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 2443.
(61) SCHMIDT et BAUER. — *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1905, **38** 3764.
(62) BURTON et SHOPPEE. — *J. Chem. Soc.*, 1935, 1156.
(63) DAVIS et SMILES. — *J. Chem. Soc.*, 1910, **97**, 1296.
(64) DE BARRY BARNETT, COOK et NIXON. — *J. Chem. Soc.*, 1927, 504.

(65) Roser. — *Annalen*, 1888, **247**, 152.
(66) Knoevenagel. — *J. prakt. Chem.*, 1914 (2), **89**, **1** ; 45.
(67) Reddelien. — *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1913, **46**, 2718.
(68) Schlenk et E. Bergmann. — *Annalen*, 1928, **463**, 98, 218.
(69) Voir, par exemple, pour l'acétone-anile, Reddelien et Thurm. — *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1932, **65**, 1511.
(69 *a*) Voir : Haury et Ballard. — Brevet anglais, 591, 869 (*Chem. Abstr.*, 1948, **42**, 1318).
(70) Padova. — *Ann. Chim.*, 1910 (8), **19**, 386.
(71) Schoenberg, Ismail et Asker. — *J. Chem. Soc.*, 1946, 442.
(72) H. Meyer, Bondy et Eckert. — *Monatsh.*, 1912, **33**, 1450.
(73) Grubb et Kistiakowsky. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 419.

UNE NOUVELLE MÉTHODE DE CALCUL DES FONCTIONS D'ONDE MOLÉCULAIRE L'INTERACTION DE CONFIGURATION

Deuxième Partie : LES GRANDEURS MONOÉLECTRONIQUES

Densités Electroniques, Moments Polaires, et Moments de Transition Charges et Indices de Liaison

par RAYMOND DAUDEL, ALEXANDRE LAFORGUE et CLAUDE VROELANT
Institut de Mécanique Ondulatoire appliquée à la Chimie et à la Radioactivité
(Centre de Chimie Théorique de France)
Secrétariat : 5, avenue de l'Observatoire Laboratoires : 155, rue de Sèvres, Paris

Manuscrit reçu le 9-7-52

SOMMAIRE

Dans la première partie (*), nous avons établi un certain nombre de règles simples pour le calcul des éléments de matrices qui entrent dans le système d'équations séculaires conduisant aux niveaux énergétiques et aux fonctions d'onde.

Nous précisons maintenant l'expression des grandeurs monoélectroniques (densités électroniques, moments polaires, moments de transition, charges et indices de liaison) à partir des fonctions d'onde.

I. Expression des grandeurs d'état à partir des grandeurs liées aux configurations :

Les grandeurs monoélectroniques associées à une molécule sont définies par une expression du type :

$$G_{PQ} = \sum_u \int \Psi^*_Q (1, 2, 3 \ldots u \ldots n)\, H_u\, \Psi_P (1, 2, 3 \ldots u \ldots n)\, d\tau$$

Si, par exemple, on pose :

$$H_u = \delta\left(\vec{r_u} - \vec{r_0}\right)$$

la grandeur G_{PQ} représente la densité électronique au point $\vec{r_0}$.

Si on écrit :

$$H_u = e_u\, \vec{r_u} \text{ et } P = Q$$

on obtient l'expression de la contribution des électrons au moment dipolaire de la molécule (e_u et $\vec{r_u}$ symbolisent comme à l'habitude la charge et le rayon vecteur associés à l'électron u).

Si l'on pose :

$$H_u = e_u\, \vec{r_u} \text{ et } P \neq Q$$

on obtient l'écriture du moment de transition entre l'état P et l'état Q.

L'expression des Ψ à partir des fonctions associées aux configurations :

$$\Psi_P = \sum_p s_{pP}\, |\Phi_p|$$

ramène le calcul des grandeurs précédentes à celui d'intégrales du type (*) :

$$G_{pq} = \sum_u \int |\Phi^*_q|\, H_u\, |\Phi_p|\, d\tau$$

On a, en effet :

$$G_{PQ} = \sum_p \sum_q s_{pP}\, s_{qQ}\, G_{pq}$$

La nature monoélectronique de l'opérateur H_u permet de simplifier grandement l'expression des intégrales, car on voit facilement qu'elles sont insensibles à l'antisymétrisation des fonctions.

Plus précisément :

$$G_{pq} = \sum_u \int |\Phi^*_q| H_u |\Phi_p|\, d\tau = K_{pq} = \sum_u \int \Phi^*_q\, H_u\, \Phi \quad d\tau$$

(*) O. CHALVET, R. DAUDEL, M. ROUX, C. SANDORFY et C. VROELANT. — *Journal de Chimie Physique*, (1952), **49**, p. 262.

(*) Rappelons que le symbole | | est ici utilisé pour représenter l'antisymétrisation de la fonction Φ_p.

D'après la remarque de SLATER déjà citée dans la première partie, on peut en effet écrire G_{pq} sous la forme :

$$G_{pq} = \sum_u \int \ldots \varphi_{\nu\alpha}(u)\,\varphi_{\rho\beta}(v)\ldots H_u \sum_P (-1)^p P \ldots \varphi_{\nu'\alpha}(u)\,\varphi_{\rho'\beta}(v)\ldots d\tau$$

Les seuls termes non nuls de cette intégrale sont ceux pour lesquels toutes les fonctions autres que celles portant sur la variable u se retrouvent identiques et dépendent de la même variable devant et derrière l'opérateur.

Ils coïncident avec les termes non nuls de K_{pq}.

Finalement, on peut écrire :

$$G_{PQ} = \sum_p \sum_q s_{pP}\, s_{qQ}\, K_{pq} \qquad (I)$$

avec :

$$K_{pq} = \sum_u \int \Phi_q^* H_u \Phi_p\, d\tau \qquad (II)$$

les fonctions Φ étant les produits des orbitales moléculaires classiques caractéristiques de chaque configuration.

Les grandeurs monoélectroniques caractérisant un état s'expriment ainsi très simplement en fonction de celles caractérisant une configuration.

Les intégrales K_{pq} relatives à l'expression de la densité électronique se notent donc :

$$K_{pq} = D_{pq}(\vec{r}_0) = e \sum_u \int \Phi_q^* \Phi_p \delta(\vec{r}_u - \vec{r}_0) d\tau \qquad (III)$$

avec : $\Phi_p = \varphi_{1p}(1)\,\varphi_{2p}(2)\ldots\varphi_{\nu p}(x)\ldots$

et : $\varphi_{\nu p}(x) = \sum c_{\nu jp}\, \psi_j(x)$

On voit facilement que :

$$D_{pp}(x) = e \sum_\nu \varphi_{\nu p}^*(x)\, \varphi_{\nu p}(x)$$

$$= e \sum_\nu \sum_{j,k} c_{\nu jp}\, c_{\nu kp}\, \psi_j^*(x)\, \psi_k(x)$$

Lorsque p est différent de q, les termes K_{pq} ne sont non nuls que si Φ_p et Φ_q diffèrent par une seule fonction φ.

Soit respectivement c_{jp} et c_{kq} les coefficients de l'orbitale cause de la différence dans Φ_p et Φ_q, on aura :

$$K_{pq}(x) = e \sum_{j,k} c_{jp}\, c_{kq}\, \psi_j^*(x)\, \psi_k(x)$$

D'une façon toute semblable, les K_{pq} intervenant dans l'expression d'un moment dipolaire ou d'un moment de transition se noteront :

$$K_{pp} = \vec{\mu}_p = e \sum_\nu \sum_{j,k} c_{\nu jp}\, c_{\nu kp} \int \psi_j(x)\, \vec{r}_x\, \psi_k(x)\, d\tau_x \qquad (IV)$$

$$K_{pq} = \vec{\lambda}_{pq} = e \sum_{j,k} c_{jp}\, c_{kq} \int \psi_j(x)\, \vec{r}_x\, \psi_k(x)\, d\tau_x \qquad (V)$$

On remarque ainsi que dans l'expression du moment dipolaire associé à un état P d'une molécule aussi bien que dans le moment de transition entre deux états interviennent à la fois les mêmes termes

$$\vec{\mu}_p \quad \text{et} \quad \vec{\lambda}_{pq}$$

qu'on peut appeler des moments polaires et des moments de transitions associés aux configurations.

II. Formules de définition de la charge (*).

La définition la plus normale de la charge électronique contenue dans un certain volume V est l'intégrale prise dans ce volume de la densité de charge $D(x)$:

$$q_V = \int_V D(x)\, d\tau_x$$

Nous avons rappelé déjà la forme que prend $D(x)$ dans le cas des électrons d'une molécule étudiée par la méthode des interactions de configuration et, par conséquent, rien n'empêche *a priori* d'utiliser dans notre cas la définition précitée.

Mais, en chimie théorique, on s'intéresse le plus souvent à définir la charge électronique contenue dans un atome.

Une difficulté apparaît alors dès que cet atome appartient à une molécule, car il est impossible de préciser où s'arrête le volume relatif à un atome dans une molécule.

La notion de charge électronique d'un atome devient donc tout à fait arbitraire et les différents procédés utilisés en chimie théorique pour sauvegarder cette notion ne conduisent pas tous à la même définition. Pour simplifier, envisageons d'abord un électron défini par une orbitale moléculaire L.C.A.O. dans une molécule diatomique :

$$\varphi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2$$

La densité électronique s'écrit :

$$\varphi\varphi^* = c_1^2 \psi_1^* \psi_1 + c_2^2 \psi_2^* \psi_2 + c_1 c_2 (\psi_1^* \psi_2 + \psi_2^* \psi_1)$$

et la charge totale due à cet électron dans la molécule :

$$q = \int \varphi^* e \varphi\, d\tau = e\,[c_1^2 + c_2^2 + 2 c_1 c_2 S_{12}]$$

(*) Nous tenons à remercier très vivement ici le Professeur C. A. COULSON. F.R.S. pour une intéressante discussion sur ce sujet.

si : $S_{12} = \int \psi_1^* \psi_2 \, d\tau = \int \psi_2^* \psi_1 \, d\tau$

Bien entendu : $q = e$ en raison de la normalisation de la fonction φ et MULLIKEN (*) propose « d'associer » comme « charge » de l'atome 1 :

$$c_1^2 + c_1 c_2 S_{12}$$

et comme « charge » de l'atome 2 :

$$c_2^2 + c_1 c_2 S_{12}$$

Quoique assez « raisonnable », ce partage est arbitraire et tout partage redonnant e au total serait mathématiquement acceptable.

Entre dans cette catégorie celui que nous allons maintenant décrire et qui consiste à partager la charge d'une façon qui conduise au moment dipolaire.

Dans le cas précédent, le moment $\vec{\mu}$ s'écrit :

$$\vec{\mu} = \int \varphi^* e \vec{r} \varphi \, d\tau = e \left[c_1^2 \int \psi_1^* \vec{r} \psi_1 \, d\tau + c_2^2 \int \psi_2^* \vec{r} \psi_2 \, d\tau + 2 c_1 c_2 \int \psi_1^* \vec{r} \psi_2 \, d\tau \right]$$

La notion de charge peut se retrouver aisément lorsque les vecteurs :

$$\vec{r}_{11} = \int \psi_1^* \vec{r} \psi_1 \, d\tau$$

$$\vec{r}_{22} = \int \psi_2^* \vec{r} \psi_2 \, d\tau \text{ et } \vec{r}_{12} = \frac{1}{S_{12}} \int \psi_2^* \vec{r} \psi_1 \, d\tau$$

ont leurs extrémités colinéaires. On peut, en effet, poser alors :

$$\vec{r}_{12} = \omega_1^2 \vec{r}_{11} + \omega_2^1 \vec{r}_{22}$$

avec : $\omega_1^2 + \omega_2^1 = 1$

les ω étant des constantes.

Dans ces conditions, le moment polaire s'écrit :

$$\vec{\mu} = e \left[\left(c_1^2 + 2 \omega_1^2 c_1 c_2 S_{12} \right) \vec{r}_{11} + \left(c_2^2 + 2 \omega_2^1 c_1 c_2 S_{12} \right) \vec{r}_{22} \right]$$

Si l'on considère la « charge » de l'atome 1 définie par :

$$q_1 = (c_1^2 + 2 \omega_1^2 c_1 c_2 S_{12}) e$$

et celle de 2 par :

$$q_2 = (c_2^2 + 2 \omega_2^1 c_1 c_2 S_{12}) e$$

(*) *J. de Chimie Physique*, (1949) **46**, p. 680.

on obtient :

$$\vec{\mu} = q_1 \vec{r}_{11} + q_2 \vec{r}_{22}$$

avec :

$$q_1 + q_2 = e$$

Cette nouvelle définition de la charge est cohérente, puisqu'elle redonne le moment polaire selon une formule classique. Elle est particulièrement satisfaisante lorsque les extrémités des vecteurs $\vec{r}_{11}$ et $\vec{r}_{22}$ coïncident avec les noyaux des atomes 1 et 2. Dans ce cas, on a remplacé la distribution de densité due à l'électron par deux charges ponctuelles qui, placées aux noyaux des atomes, présentent même moment polaire que l'électron.

Ce cas se réalise notamment dans tous les problèmes usuels d'électrons π (hydrocarbures conjugués. Molécules hétéroatomiques comme la pyridine, etc...). Il ne se trouve pas réalisé dans certaines études où interviennent des orbitales atomiques hybridées.

Mais la définition de la charge qui découle de l'écriture du moment polaire ne coïncide généralement pas avec celle de MULLIKEN en raison de l'existence des ω.

On voit que ce n'est que lorsque :

$$\omega_1^2 = \omega_2^1 = 1/2$$

que les deux définitions coïncident.

C'est le cas lorsque les fonctions ψ_1 et ψ_2 sont identiques à un déplacement près (cas des électrons π des hydrocarbures conjugués).

Il résulte de cette observation qu'il ne faut pas utiliser sans précaution les charges de MULLIKEN pour calculer les moments polaires. Il est clair qu'on pourrait encore obtenir d'autres définitions non équivalentes de la charge, par exemple en étudiant le moment quadrupolaire.

Il serait donc souhaitable de préciser la notion de charge atomique en indiquant à partir de quel opérateur on l'a obtenue :

charge atomique liée à la densité,

charge atomique liée au moment polaire,

et rien ne s'oppose à ce qu'une molécule présentant un atome A positif et un atome B négatif selon la première définition puisse présenter un moment polaire dirigé de B vers A (c'est-à-dire présentant son extrémité positive en B).

La charge atomique nous apparaît donc être l'une des grandeurs de la chimie théorique qui n'a pas de sens physique précis et n'est qu'un intermédiaire de calcul fort utile, mais purement conventionnel.

Il y a lieu de voir maintenant l'aspect que prennent les définitions précédentes lorsqu'on introduit l'interaction de configuration.

DAUDEL et LAFORGUE (*), d'une part, et TAYLOR (**), d'autre part, se sont préoccupés de ce problème. Voici leurs conclusions.

Voici tout d'abord la définition de la charge liée au moment polaire selon DAUDEL et LAFORGUE.

D'après la formule (I), le moment dipolaire $\vec{\mu}_P$ associé à l'état P de la molécule peut s'écrire :

$$\vec{\mu}_P = \sum_p \sum_q s_{pP}\, s_{qP}\, K_{pq}$$

avec :

$$K_{pp} = \vec{\mu}_p = e \sum_{\nu} \sum_{jk} c_{\nu jp}\, c_{\nu kp} \int \psi_j(x)\, \vec{r}_x\, \psi_k(x)\, d\tau_x$$

et :

$$K_{pq} = \vec{\lambda}_{pq} = e \sum_{jk} c_{jp}\, c_{kq} \int \psi_j(x)\, \vec{r}_x\, \psi_k(x)\, d\tau_x$$

$$\text{si : } p \neq q$$

Dans le cas où les extrémités des vecteurs :

$$\vec{r}_{jj} = \int \psi_j\, \vec{r}\, \psi_j\, d\tau \quad , \quad \vec{r}_{kk} = \int \psi_k\, \vec{r}\, \psi_k\, d\tau$$

$$\text{et : } \vec{r}_{jk} = \frac{1}{S_{jk}} \int \psi_k\, \vec{r}\, \psi_j\, d\tau$$

sont alignées, on peut poser :

$$\vec{r}_{jk} = \omega_j^k\, \vec{r}_{jj} + \omega_k^j\, \vec{r}_{kk}$$

où les ω sont des constantes telles que : $\omega_j^k + \omega_k^j = 1$.

On en tire :

$$\vec{\mu}_p = \sum_j \left\{ \sum_{\nu} \sum_{k \neq j} c_{\nu jp}\, c_{\nu kp}\, S_{jk} \left(\omega_j^k\, \vec{r}_{jj} + \omega_k^j\, \vec{r}_{kk}\right) + \sum_{\nu} c^2_{\nu jp}\, \vec{r}_{jj} \right\}$$

$$= \sum_j \mathsf{q}_{jp}\, \vec{r}_{jj}$$

et :

$$\vec{\lambda}_{pq} = \sum_{j,k} \vec{r}_{jj} \left(c_{jp}\, c_{jq} + \sum_{k \neq j} (c_{jp}\, c_{kq} + c_{jq}\, c_{kp})\, S_{jk}\, \omega_j^k \right) = \mathsf{m}_{jpq}\, \vec{r}_{jj}$$

à condition de poser :

$$\mathsf{q}_{jp} = \sum_{\nu} \left(c^2_{\nu jp} + 2 \sum_{k \neq j} c_{\nu jp}\, c_{\nu kp}\, S_{jk}\, \omega_j^k \right)$$

et :

$$\mathsf{m}_{jpq} = c_{jp}\, c_{jq} + \sum_{k \neq j} (c_{jp}\, c_{kq} + c_{jq}\, c_{kp})\, S_{jk}\, \omega_j^k$$

Le moment dipolaire $\vec{\mu}_P$ s'écrit donc :

$$\vec{\mu}_P = \sum_l \sum_{\substack{p,q \\ p \neq q}} \left(s^2_{pP}\, \mathsf{q}_{lp} + s_{pP}\, s_{qP}\, \mathsf{m}_{lpq} \right) \vec{r}_{ll}$$

On obtiendra l'écriture classique pour un moment polaire :

$$\vec{\mu}_P = \sum_l \mathsf{q}_{lP}\, \vec{r}_{ll}$$

en appelant charge de l'atome l dans l'état P la grandeur :

$$\mathsf{q}_{lP} = \sum_{\substack{p,q \\ p \neq q}} \left(s^2_{pP}\, \mathsf{q}_{lp} + s_{pP}\, s_{qP}\, \mathsf{m}_{lpq} \right)$$

TAYLOR a indiqué la voie pour définir une charge associée à la densité. On voit facilement qu'elle revient à faire tous les ω égaux à 1/2 dans les formules précédentes, ce qui montre que comme précédemment, ces deux définitions ne coïncident, *a priori*, que dans le cas où les fonctions ψ_j et ψ_k se déduisent l'une de l'autre par un simple déplacement : (cas des électrons π des hydrocarbures conjugués par exemple).

Dans le cas général (électrons π des molécules hétéroatomiques par exemple), les deux définitions restent distinctes et il y a lieu de choisir l'une ou l'autre selon le but que l'on se propose.

III. Formules de définition de l'indice de liaison.

L'indice de liaison est comme la charge une notion qui n'a pas de sens physique direct (*).

Aussi, sa définition classique dans le cas des approximations de HÜCKEL sur les paramètres de base peut-elle être diversement généralisée.

Le formalisme de CHIRGWIN et COULSON (**) permet de conserver en particulier :

1°) les valeurs numériques, moyennant des conditions larges réalisées par les systèmes d'atomes identiques ;

2°) le parallélisme entre charge et indice de liaison ;

3°) les expressions par dérivation formelle de l'énergie ou plus exactement de son approximation « monoélectronique ».

(*) *C. R.*, (1951) **233**, p. 1608.
(**) *Proc. Phys. Soc.*, (1951) **64**, p. 249.

(*) On sait que cet indice a, par contre, un gros intérêt pratique (voir par exemple, COULSON, DAUDEL et ROBERTSON, *Proc. Roy. Soc.*, (1951), **207**, p. 306.)
(**) *Proc. Roy. Soc.*, (1950), 201, p. 136.

Il est aisé de conserver encore ces trois propriétés quand on a défini la charge comme nous venons de le faire. On a montré (*) qu'il suffisait de poser pour l'indice de liaison associé à la liaison entre les atomes k et j (**) :

$$\mathsf{p}_{kj} = \sum_{\nu} \sum_{i} (c_{k\nu p}\, c_{i\nu p}\, S_{ki}\, \omega_k^i + c_{j\nu p}\, c_{i\nu p}\, S_{ji}\, \omega_j^i)$$

Toutes les relations obtenues par Chirgwin et Coulson demeurent valables en remplaçant la matrice $\| S_{kj} \|$ par une matrice $\| \sigma_{kj} \|$ de la forme :

$$\sigma_{kj} = 2\, \omega_k^i\, S_{kj}$$

Seule différence, elle n'est plus symétrique.

C'est, par exemple, la matrice inverse de $\| \sigma_{kj} \|$ qui conduit à l'expression énergétique des p.

Introduisant maintenant deux configurations p et q ne différent que par une orbitale ν remplacée par μ, il sera naturel de définir des termes de « mutabilités de liaison » $\mathsf{l}_{kj,pq}$ complétant la famille des grandeurs $\mathsf{p}, \mathsf{q}, \mathsf{m}$ et liées par les relations :

$$\mathsf{l}_{jj,pq} = \mathsf{m}_{j,pq} \qquad \mathsf{l}_{kj,pp} = \mathsf{p}_{kj,p} \qquad \mathsf{l}_{jj,pp} = \mathsf{q}_{j,p}$$

(*) Laforgue et Vroelant. — *C. R.*, **234**, p. 2198 (1952).

(**) i désigne un des atomes quelconques de la molécule — sur le trajet des électrons π.

Il suffit pour cela de poser :

$$\mathsf{l}_{kj,pq} = \tfrac{1}{2} \sum_{i} [(c_{k\mu}\, c_{i\nu} + c_{k\nu}\, c_{i\mu})\, S_{ki}\, \omega_k^i + (c_{j\mu}\, c_{i\nu} + c_{j\nu}\, c_{i\mu})\, S_{ji}\, \omega_j^i]$$

Cette définition est évidemment valable aussi bien dans le nouveau système de définitions que dans l'ancien auquel on passe en faisant partout $\omega = 1/2$.

Considérons enfin un état moléculaire de « configurations mélangées ». La définition de l'indice utilisée jusqu'à présent (*) :

$$\mathsf{p}_{jk,P} = \sum_{p} s_{pP}^2\, \mathsf{p}_{jk,p}$$

conduisait à écrire un ordre de liaison en général diminué alors qu'on tient compte des causes supplémentaires de stabilisation qui résultent des interactions de configurations.

L'introduction des mutabilités de liaison permet d'écrire une définition calquée sur celle de la charge introduisant des termes représentant ces interactions :

$$\mathsf{p}_{jk,P} = \sum_{p} s_{pP}^2\, \mathsf{p}_{jk,p} + \sum_{\substack{p,q \\ p \neq q}} s_{pP}\, s_{qP}\, \mathsf{l}_{jk,pq}$$

La troisième partie de cette série d'articles sera réservée à la comparaison entre les résultats de l'emploi de la méthode des interactions de configurations et ceux de l'expérience dans le domaine des ions organiques, des radicaux libres et dans le calcul des potentiels d'ionisation et des chaleurs d'activation.

(*) Coulson, Daudel et Robertson. — *Proc. Roy. Soc.*, (1951) **207**, p. 306.

II. - SUR L'AGGLUTINOGÈNE B ET LES ISOAGGLUTININES β (A₁O) ET β (O O)

par S. FILITTI-WURMSER, Y JACQUOT-ARMAND et R. WURMSER

Manuscrit reçu le 9-7-52

SOMMAIRE

Dans cette deuxième publication, on détermine au moyen de numérations globulaires et de microdosages d'azote l'enthalpie, l'énergie libre et l'entropie de combinaison des isoagglutinines anti-B provenant d'individus de génotype A_1O et OO. Les différences trouvées sont considérables. Au contraire, le nombre et la nature des groupes agglutinogènes B sont les mêmes pour les hématies BO et A_1B.

1. Introduction.

Nous avons montré antérieurement (1) que les isohémagglutinines contenues dans les sérums humains du groupe A et qui agglutinent les hématies du groupe B sont différentes suivant le génotype A_1O, A_1A_1, A_2, A_3, des individus qui les ont formées. En conséquence, nous avons appelé ces agglutinines $\beta(A_1O)$, $\beta(A_1A_1)$, $\beta(A_2)$ et $\beta(A_3)$. Il existe encore une autre catégorie de sérums agglutinant les hématies B. Ce sont ceux qui appartiennent au groupe O. Le présent travail est principalement consacré à l'étude de leur agglutinine β(OO).

Les sérums des individus du groupe O contiennent en plus de β(OO) les agglutinines α et α_1. L'agglutinine α agglutine les hématies A_1 et A_2, quant à α_1, elle n'agit que sur les hématies A_1.

Toutes ces agglutinines sont indépendantes : on peut en agitant un sérum O avec des hématies A_1, le priver de α et α_1 sans absorber d'agglutinine β.

Rappelons que les différences observées entre les agglutinines portent principalement sur leur chaleur de combinaison avec les groupes agglutinogènes contenus dans les hématies. Nous avions aussi obtenu quelques informations sur les affinités, mais moins précises parce que leur mesure requiert des dosages d'agglutinine en valeur absolue. Notre méthode consiste à déterminer à plusieurs températures les concentrations de l'agglutinine libre dans des mélanges de sérum et d'hématies, une fois atteint l'état d'équilibre. Appelons K la constante intrinsèque de l'équilibre entre un groupe agglutinogène G et une molécule d'agglutinine A. Soit m le nombre des groupes G accessibles sur une hématie et h la concentration molaire des hématies. Si les groupes G sont sans interaction on a, en appelant (A) et $(A)_f$ les concentrations d'agglutinine libre et d'agglutinine fixée :

$$(1) \qquad \frac{(A)_f}{h} = \frac{mK(A)}{1 + K(A)}$$

ou :

$$(2) \qquad \frac{h}{(A)_f} = \frac{1}{m} + \frac{1}{mK(A)}$$

La pente de la droite qui représente les valeurs de $h/(A)_f$ en fonction de 1/(A) est inversement proportionnelle à mK et, puisque m est une constante, le rapport des pentes à deux températures permet de calculer l'enthalpie ΔH de la combinaison d'une molécule d'agglutinine avec un groupe agglutinogène G.

Il suffit donc pour obtenir ΔH de pouvoir doser l'agglutinine en valeurs relatives tandis que la détermination de K exige de connaître m, ce qui implique un dosage d'agglutinine en valeurs absolues. Or, les concentrations d'agglutinine dans les sérums sont extrêmement faibles, de l'ordre de 10^{-8} M. Les dosages en valeurs absolues se font par détermination de l'azote de l'agglutinine fixée sur l'antigène et soulèvent certaines difficultés sur lesquelles nous reviendrons.

On peut déterminer avec précision les concentrations relatives d'isoagglutinine d'après le nombre maximum d'hématies qui peuvent être agglutinées dans des conditions bien déterminées. Soit N_4 le nombre maximum d'hématies agglutinées par mm³ à 4° C dans un mélange constitué par 0,6 cm³ de sérum et 0,3 cm³ d'une suspension d'hématies. Soit φ le rapport de N_4 à la concentration molaire de

l'agglutinine*. Quand un mélange de sérum et d'hématies a atteint son équilibre, l'agglutinine restée libre en solution est mesurée après centrifugation par le nombre maximum N'_4 d'hématies que le liquide surnageant peut agglutiner. Quant à l'agglutinine fixée, elle est obtenue par différence entre le nombre N_4 correspondant au sérum et le nombre N'_4. Soit N_f cette différence et N_t le nombre total d'hématies présentes, la relation (2) devient :

$$(3) \qquad \frac{N_t}{N_f} = \frac{6 \times 10^{17}}{m\varphi} + \frac{6 \times 10^{17}}{mKN'_4}$$

Les valeurs de ΔH pour les diverses isoagglutinines sont ainsi obtenues à partir des valeurs à deux températures de N_t/N_f et N'_4 qui résultent uniquement de numérations d'hématies.

Dans le travail déjà cité [1], nous avions en outre donné une évaluation de la constante d'équilibre de l'agglutinine $\beta(A_1O)$. Il est maintenant possible de préciser cette donnée et celles qui en dérivent. C'est ce que nous exposons dans la première partie du travail actuel, la seconde partie étant consacrée à l'étude de l'agglutinine $\beta(OO)$. Enfin, dans une troisième partie, nous avons rassemblé des données sur les quantités d'agglutinogène B présentes dans les hématies BO et A_1B.

2. Nouvelles données relatives à l'isoagglutinine $\beta(A_1O)$.

Les ordres de grandeur que nous avons attribués précédemment [1] à la constante d'équilibre intrinsèque K et par suite aux variations d'énergie libre ΔF et d'entropie ΔS pour la combinaison de $\beta(A_1O)$ étaient basés sur les teneurs en agglutinine trouvées par Kabat et Bezer [2] dans des sérums dont le titre était établi selon la méthode classique de dilution. Il ne pouvait évidemment s'agir que d'une approximation puisque le titre ainsi mesuré à 37° n'est pas proportionnel à la concentration de l'agglutinine ni, par conséquent, au N_4 d'un sérum. En effet, les sérums contiennent un inhibiteur le complément, en quantité variable, qui fausse tout titrage des isoagglutinines pratiqué à 37° ou 25° sans un chauffage préalable à 56° C pendant 50 minutes [1].

Il était donc désirable d'obtenir directement le coefficient d'équivalence φ entre la concentration d'agglutinine $\beta(A_1O)$ et le nombre N_4 correspondant. Cette détermination a été effectuée par combinaison de l'agglutinine avec des stromas d'hématies B et dosage de l'azote ainsi fixé [3]. On a utilisé pour ce dosage la microméthode décrite par Kabat et Mayer [4], avec un appareil de distillation de Markham et une microseringue. Afin de soustraire la part d'azote provenant de protéines non spécifiques une même quantité de stromas B était agitée avec du sérum A_1B. Nous désignerons par N_4^* le nombre N_4 multiplié par le facteur 1,5, c'est-à-dire le nombre maximum d'hématies agglutinables à 4° C par mm³ de sérum non dilué. Parmi trente sérums du groupe A_1O qui ont été étudiés, les valeurs de N_4^* s'échelonnaient de 1×10^6 à 12×10^6.

Le tableau I présente les résultats. La 1re colonne indique le volume de sérum employé, la 2me colonne, la quantité d'azote en µg contenu dans les stromas B agités à 4° C dans du sérum A_1B, la 3me colonne la quantité en µg d'azote trouvée en excédent sur ces stromas après agitation avec les sérums A_1O à 4° C. Dans la 4me colonne, on a porté la différence entre le nombre maximum d'hématies agglutinées à 4° C par le sérum initial et le nombre maximum d'hématies agglutinées à 4° C par le liquide surnageant provenant de la centrifugation du mélange stromas + sérum après agglutination. Dans la dernière colonne R est le nombre de µg d'azote spécifique, par cm³ d'un sérum dont le N_4^* est égal à 1×10^6.

Tableau I

Volume sérum cm³	Stromas µg azote	Aggl. fixée µg azote	N_f hém. $\times 10^{-3}$	R µg/cm³
4	85,0	12,4	27340	0,45
4	94,0	14,3	27532	0,52
4	42,6	11,0	29912	0,36
7	113,3	24,2	51000	0,47
7	138,1	28,5	51891	0,55
7	107,3	29,8	60487	0,49

Moyenne = 0,47 ± 0,06

Il ressort de ces données que lorsqu'on fait varier les sérums et leur volume de façon à fixer sur les stromas B des quantités croissantes d'isoagglutinine l'azote fixé spécifiquement augmente proportionnellement : un sérum de N_4^* égal à 1×10^6 contient par cm³ 0,47 µg d'azote correspondant à l'isoagglutinine.

Comme par ailleurs [5] nous avons déduit de la constante de sédimentation de $\beta(A_1O)$, en faisant les hypothèses d'usage, un poids moléculaire de 500.000, nous avons pu recalculer le coefficient d'équivalence φ_{A_1O} et le nombre m de groupes agglutinogènes portés par une hématie B.

La concentration de l'agglutinine $\beta(A_1O)$ dans les trente sérums que nous avons étudiés varie de $5{,}8 \times 10^{-9}$ M, quand N_4^* est 1×10^6, à 7×10^{-8} M, quand N_4^* atteint 12×10^6. Le rapport φ_{A_1O} entre le

(*) Afin d'éviter des confusions avec le symbole représentant les isoagglutinines anti-A, nous appelons φ le rapport désigné par α dans les publications antérieures.

N_4 d'un sérum et la molarité de son agglutinine est donc égal à $1{,}7 \times 10^{14}$. Le nombre *m* de groupes agglutinogènes sur une hématie B est alors 5×10^5.

Nous avons pu ainsi déterminer à nouveau les constantes d'équilibre de l'agglutinine $\beta(A_1O)$ à 37° C, 25° C et 4° C. Ces valeurs sont $K_{37} = 0{,}8 \times 10^7$, $K_{25} = 2{,}25 \times 10^7$ et $K_4 = 17 \times 10^7$.

En ce qui concerne la constante d'équilibre à 4° C, la valeur indiquée provient du calcul à partir de la constante à 25° C et de l'enthalpie déduite des mesures à 37° et à 25°. En effet, à cause de la très faible concentration de l'agglutinine libre une fois l'équilibre atteint à 4° C, les déterminations expérimentales directes sont difficiles. Celles que nous avons faites sur dix sérums conduiraient à attribuer à K_{A_1O} à 4° C une valeur de 1×10^8 au lieu de celle calculée $1{,}7 \times 10^8$. La valeur de K_{A_1O} à 37° C correspond à une variation d'énergie libre ΔF de — 9.800 calories et à une variation d'entropie ΔS de — 20 calories/degré.

3. Etude de l'isoagglutinine β(OO).

Dosage en valeurs relatives de l'agglutinine β(OO). — La mesure en valeur relative de cette agglutinine présente des difficultés particulières tenant à sa faible affinité pour l'agglutinogène B. Le dosage se fait, en principe, comme pour les isoagglutinines précédemment étudiées. On prépare une série de mélanges de sérum et d'hématies B ; chacun d'eux est constitué par un certain volume de sérum et un volume de suspension d'hématies toujours le même, mais contenant un nombre N_t croissant d'hématies. Après agitation de ces mélanges à 4° C jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint, on compte dans chacun d'eux le nombre d'hématies libres et on en déduit le nombre N_a d'hématies agglutinées.

Ce nombre N_a augmente avec N_t et atteint un palier plus ou moins prolongé qui, à 4° C, sera le nombre maximum N_4. A ce moment, le taux d'agglutination qui est le rapport N_a/N_t a une valeur critique τ_c. Pratiquement, le maximum ou le palier qui correspond à la valeur de N_4 est marqué avec plus ou moins de netteté suivant la manière dont τ varie avec (A), et (A) avec N_t. En ce qui concerne l'agglutinine β(OO), il s'est montré utile de s'assurer que le palier était bien atteint en vérifiant la constance du produit $N_t \tau_c$ sur un domaine de N_t plus étendu qu'il n'était nécessaire de le faire dans le cas de $\beta(A_1O)$. Il est difficile d'augmenter le nombre d'hématies au-delà de 3×10^6 par mm³. C'est pourquoi on a pratiqué sur les sérums des dilutions successives et vérifié que le produit du nombre maximum expérimental N_4 par l'inverse de la dilution était bien constant. Le tableau II donne un exemple de titrage.

Tableau II

Mélange 0,6 cm³ sérum dilué + 0,3 cm³ suspension d'hématies B			$N_4 \times$ dilution du sérum $\times 10^{-3}$
Hématies par mm³ $\times 10^{-3}$	Hém. agglut. par mm³ $\times 10^{-3}$	Dilution du sérum	
944	421	1:5	
2252	757	1:5	
2625	740	1:10	7400
2040	554	1:15	8310
2053	533	1:15	7995
2434	566	1:15	8490
2625	495	1:15	7425
2625	380	1:20	7600
2141	264	1:30	7920

Moyenne $\times 10^{-3} = 7.880 \pm 400$

Rapport des nombres maximum d'hématies agglutinées à 37° et 4° C. — Les sérums OO comme les sérums A_1O possèdent l'inhibiteur que l'on détruit par chauffage à 56° C pendant 50 minutes. Après ce traitement, on trouve que tous les sérums OO étudiés présentent un rapport constant entre le nombre maximum N_4 d'hématies agglutinées à 4° C et le nombre maximum N_{37} d'hématies agglutinées à 37° C. C'est ce que montre le tableau III.

Tableau III

Nombre maximum d'hématies B agglutinées par mm³ dans un mélange 0,6 cm³ sérum + 0,3 cm³ suspension hématies.

Numéros des sérums	Sérums chauffés 50 minutes à 56° C		
	$N_4 \times 10^{-3}$	$N_{37} \times 10^{-3}$	N_4/N_{37}
I	3300	2900	1,13
II	3600	3000	1,20
III	3400	2700	1,25
IV	6200	5000	1,24
V	7900	6700	1,15
VI	7500	6500	1,15
VII	8000	6700	1,19
VIII	14000	11000	1,27

Relation entre l'agglutinine fixée et l'agglutinine libre. — Afin de vérifier la relation (3), on a déterminé à deux températures, 37° C et 4° C, l'agglutinine fixée et l'agglutinine libre en fonction du nombre d'hématies présentes (6). Le tableau IV indique les résultats obtenus avec un des huit sérums étudiés. On voit dans la dernière colonne que le produit $(N_t/N_f).N'_4$ est constant. Etant donné la petitesse du terme en $1/m$, ce produit est pratiquement égal à la pente de la droite représentant la relation (3).

Le tableau V, où les sérums ont été classés par ordre de N_4 décroissant montre que cette pente est bien indépendante de la concentration en agglutinine des sérums. Deux de ces sérums marqués d'un astérisque ont été traités préalablement pour être débarrassés de leurs agglutinines α. Pour cela, on agite, à 4° C, deux volumes de sérum O avec un volume d'hématies A_1 lavées trois fois avec de l'eau physiologique. Après centrifugation, on s'assure que le sérum surnageant n'agglutine plus des hématies A_1.

Enfin, la figure 1 représente l'ensemble des données établies sur les huit sérums OO que nous avons eu à notre disposition. Il est intéressant de comparer les droites ainsi obtenues à 37° C et à 4° C avec les droites obtenues pour l'agglutinine des sérums A_1O et qui ont été publiées antérieurement ([1]). Les unes et les autres coupent l'axe des ordonnées sensiblement à l'origine, ce qui correspond à la même valeur très faible de $1/m$. Par contre, l'angle formé par les droites est beaucoup plus petit dans le cas des sérums OO, ce qui manifeste la très faible exothermicité de la réaction.

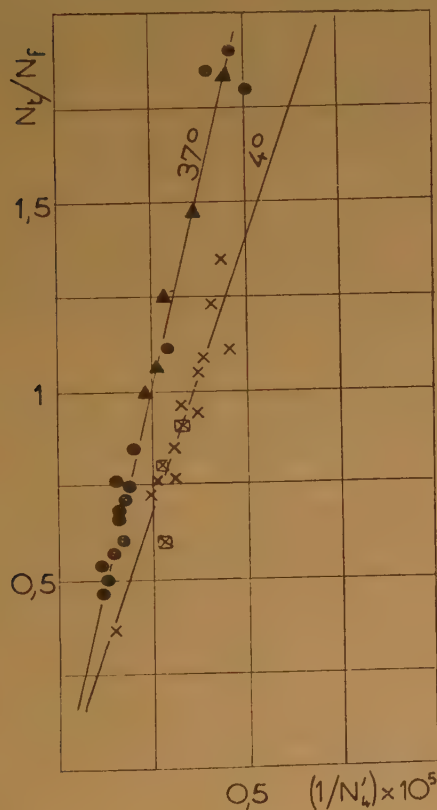


Fig. 1. — Sérums privés d'agglutinines α : à 37° C ▲, à 25° C ⊠. Sérums non traités : à 37° C ●, à 25° C ×.

Tableau IV

Sérum n° III N_4 = 1.600.000 N_4/N_{37} = 1,2

$N_t \times 10^{-3}$	$N_4 \times 10^{-3}$	$N_f \times 10^{-3}$	$[N_t/N_f].N_4' \times 10^{-5}$
	à 37° C		
510	715	885	4,13
636	647	953	4,30
934	500	1100	4,24
	à 25° C		
887	390	1210	2,86
918	376	1224	2,83
1121	270	1330	2,28
1498	260	1340	2,88

Tableau V

$N_4 \times 10^{-3}$	$[N_t/N_f]\ N_4' \times 10^{-5}$ à 37° C	$[N_t/N_f]\ N_4' \times 10^{-5}$ à 4° C
4700	4,3	—
4000	4,0	—
3400	4,2	2,6
2666	3,9	—
1900	—	2,5*
1780	4,1	—
1600	4,2	2,8*
1420	—	2,8
1250	4,3*	—
1130	3,9	2,4
1100	—	2,7
800	—	2,9
610	3,9*	—
550	4,0	—
534	4,2	—

La méthode des moindres carrés appliquée à la totalité des mesures effectuées sur les sérums privés ou non de leurs agglutinines α fournit comme valeur moyenne des pentes les résultats suivants :

$$\text{à } 37^\circ\text{ C} : (4{,}00 \pm 0{,}14) \times 10^5$$

$$\text{à } 4^\circ\text{ C} : (2{,}87 \pm 0{,}09) \times 10^5$$

Enthalpie correspondant à la combinaison de l'agglutinine β(OO) *avec l'agglutinogène* B. Le rapport des pentes des droites qui représentent les mesures de N_t/N_f en fonction de $1/N_4$ à deux températures 37° C et 4° C est égal au rapport K_4/K_{37} des constantes

d'équilibre à ces deux températures. On en déduit la variation d'enthalpie :

$$- \Delta H = \log \frac{(\text{pente à } 37^\circ)}{(\text{pente à } 4^\circ)} \times 4{,}575 \ \frac{310 \times 277}{310 - 277}$$

$$= 1700 \text{ calories g} \pm 400$$

La valeur de l'enthalpie ainsi obtenue est plus faible que toutes celles précédemment déterminées (1) pour les autres agglutinines β.

Comme il fallait s'y attendre (1) d'après les valeurs des enthalpies, le rapport N_4/N_{37} de l'agglutinine β(OO) se rapproche le plus du rapport N_4/N_{37} trouvé pour l'agglutinine β(A_3).

Constante d'équilibre. Ainsi que nous l'avons rappelé dans l'introduction, la détermination de la constante d'équilibre exige de connaître en valeur absolue la concentration molaire de l'agglutinine contenue dans les sérums. Nous avons indiqué dans la première partie du présent travail comment le microdosage de l'azote de l'agglutinine β(A_1O) a pu être effectué. Il est beaucoup plus difficile de pratiquer la même technique avec les sérums OO, ce qui s'explique par la faible affinité de leur agglutinine pour les agglutinogènes B.

On peut obtenir une valeur approchée de cette affinité de la manière suivante.

Pour chaque agglutinine, les pentes des droites représentant la variation de (N_i/N_f) en fonction de $1/N_4^*$ sont inversement proportionnelles au produit *m*K à une même température. Ce produit est plus petit pour β(OO) que pour β(A_1O) soit parce que K_{OO} est inférieur à K_{A_1O}, soit parce que *m* n'est pas le même pour les deux sortes d'agglutination. Cette dernière hypothèse est très peu vraisemblable puisque *m* représente le nombre de groupes agglutinogènes qu'offrent à la combinaison les hématies B, qui sont les mêmes dans les deux cas. On pourrait imaginer, il est vrai, que tous les groupes portés par ces hématies ne sont pas également accessibles aux agglutinines β(OO) et β(A_1O). Mais s'il en était ainsi, on devrait s'attendre à trouver une valeur de *m* plus grande et non plus petite dans le cas de l'agglutination avec β(OO), car il a été montré, par ailleurs (5), que le poids moléculaire de cette agglutinine est trois fois moindre que celui de β(A_1O). Il y a donc lieu de penser que *m* a bien la même valeur 5×10^5 pour les deux agglutinations. En utilisant cette valeur et celles des pentes caractéristiques de β(OO) à 37° C et 4° C on obtient en litre/mole :

$$K_4 = 4{,}18 \times 10^6 \quad \text{et} \quad K_{37} = 3 \times 10^6$$

La précision des mesures ne permet pas de calculer le coefficient d'équivalence φ_{OO} à partir du point où la droite (N_i/N_f) : ($1/N_4^*$) coupe l'axe des ordonnées. On peut seulement dire que φ_{OO} est supérieur à $0{,}1 \times 10^{14}$. En fait, malgré les difficultés du dosage de l'azote fixé dans le cas de l'agglutinine β(OO), nous avons pu, avec des stromas particulièrement actifs et homogènes, trouver qu'un sérum de N_4^* égal à 1×10^6 cède aux stromas 0,4 µg d'azote spécifique. Le poids moléculaire probable de β(OO) étant 170.000, le coefficient d'équivalence φ_{OO} doit être environ $0{,}6 \times 10^{14}$.

Energie libre et entropie. Les variations molaires d'énergie libre et d'entropie à 37° C sont respectivement égales à — 9.200 calories et + 24 calories/degré. A 4° C, la variation d'énergie libre devient — 8.400. Il est intéressant de comparer ces données avec celles relatives à l'agglutinine β(A_1O). A 37° C, la variation d'énergie libre correspondant à la combinaison d'un mole de cette agglutinine est — 9.800 calories et à 4° C elle est de — 10.400 calories. A cette dernière température, l'affinité de β(A_1O) est de beaucoup supérieure à celle de β(OO). Mais, par suite des grandes différences d'exothermicité de leurs réactions respectives, les affinités sont très voisines à 37° C. Enfin, il faut noter que dans la fixation de l'agglutinine β(OO), l'effet thermique étant très faible, la diminution d'énergie libre est due presque entièrement à l'accroissement d'entropie de 24 unités alors que dans le cas de β(A_1O), il y a une diminution d'entropie de 20 unités.

4. **L'antigène B.**

Une série de mesures ont eu pour objet de rechercher si l'on pouvait déceler des différences de nature ou de quantité entre les groupes B existant sur les hématies BO et A_1B.

Pentes caractéristiques. Depuis le début de nos recherches sur les agglutinines, nous avons étudié l'action de trente sérums provenant d'individus A_1O sur les hématies de soixante individus BO. On peut donc admettre que les pentes des droites (N_i/N_f) : ($1/N_4^*$) que nous avons déterminées (1) sont bien caractéristiques de l'interaction β(A_1O)-hématieBO. Ces pentes sont 1,5 à 37° C et 0,5 à 25° C. Rappelons qu'elles sont inversement proportionnelles au produit *m*K. Nous avons maintenant mis en présence des sérums A_1O des hématies A_1B provenant de onze individus. Les pentes correspondantes calculées par la méthode des moindres carrés sont, à 37° C, 1,57 ± 0,07 et, à 25° C, 0,53 ± 0,06.

Nombre des groupes par hématies. On a ajouté à un sérum A_1O de N_4 égal à $1{,}1 \times 10^6$ hématies A_1B par mm³ un nombre N_i de ces hématies. Une

fois l'équilibre atteint, il restait dans le mélange final 10^2 hématies libres par mm^3. On en déduit :

$$m = \frac{(N_4 - N'_4) \times 6 \times 10^{17}}{\varphi \ N_t} = 5 \times 10^5$$

Ce nombre est le même que celui obtenu pour les hématies BO.

Action d'un sérum OO. Nous avons enfin fait agir un même sérum OO comparativement sur des hématies BO, A_1O et A_1B. Le tableau VI indique les nombres maxima d'hématies agglutinées à 4° C et à 37° C.

TABLEAU VI

Hématies	N_4	N_{37}
BO	3.400.000	2.700.000
A_1O	2.700.000	1.600.000
A_1B	6.040.000	4.500.000

On voit que N_4 trouvé pour les hématies A_1B est la somme des N_4 correspondant respectivement aux hématies BO et A_1O. De même, N_{37} pour les hématies A_1B est la somme des N_{37} pour les hématies BO et A_1O.

On peut conclure qu'à la précision de nos expériences, il n'y a pas de différence dans l'équipement en agglutinogène B des hématies BO et A_1B.

5. Conclusions.

Le tableau VII donne le résumé des informations quantitatives que nous avons apportées sur les isoagglutinines humaines anti-B.

TABLEAU VII

	$\beta(A_1 O)$	$\beta(OO)$
Poids moléculaire...	$\sim$ 500.000	$\sim$ 170.000
$\varphi = \frac{N_4}{\text{molarité}}$ ...	$1{,}7 \times 10^{14}$	$\sim 0{,}6 \times 10^{14}$
$K_{37°}$ litre/mole.	$0{,}8 \times 10^7$	3×10^6
$K_{25°}$ litre/mole.	$2{,}2 \times 10^7$	$3{,}3 \times 10^6$
$K_{4°}$ litre/mole.	17×10^7	$4{,}2 \times 10^6$
$\Delta F_{37°}$ cal.	— 9.800	— 9.200
ΔH cal.	— 16.000	— 1.700
N_4/N_{37}	2,5	1,2
ΔS cal./degré	— 20	+ 24

	$\beta(A_1A_1)$	$\beta(A_2)$	$\beta(A_3)$
ΔH cal.	— 8.000	— 9.000	— 3.000
N_4/N_{37}	1,4	2	1,26

Nombre de groupes B par hématie BO ou $A_1B = m = 5 \times 10^5$

Des données énergétiques établies pour la première fois dans le présent travail résulte notamment l'existence d'une nouvelle agglutinine β, l'agglutinine β(OO) propre aux sérums O. Un de ses caractères distinctifs si on la compare avec $\beta(A_1O)$ est sa faible affinité pour les groupes agglutinogènes B, surtout à basse température, la combinaison étant très peu exothermique. Il est également remarquable que la variation d'entropie au cours de cette combinaison soit positive et s'élève à 24 calories par degré, tandis que pour $\beta(A_1O)$ elle est de — 20 calories.

Cette différence que l'on constate entre les énergies de fixation des deux agglutinines sur le groupe agglutinogène B, on la retrouve dans les poids moléculaires qui sont dans le rapport de 1 à 3.

Tous les faits concourent à ne pas attribuer les différences d'ordre énergétique uniquement à des particularités de structure des groupes spécifiques. L'accroissement d'entropie qui caractérise la combinaison de β(OO) avec B peut alors être liée à une perturbation de toute la molécule protéique. Sans entrer dans les détails, il est concevable que le changement produit au niveau du groupe spécifique suffise à déclencher une sorte de dénaturation réversible, accompagnée d'absorption de chaleur et production de désordre. Ces effets masqueraient le dégagement de chaleur et la diminution d'entropie due à la réaction locale du groupe spécifique. Dans la molécule de $\beta(A_1O)$ en raison de ses beaucoup plus grandes dimensions, la perturbation créée dans le groupe spécifique ne suffirait pas à modifier l'ensemble de la molécule.

D'un autre point de vue, l'inégalité des poids moléculaires des deux agglutinines apporte un argument dans une question controversée : l'influence directe des gènes sur la formation des protéines spécifiques.

Contrastant avec la pluralité des agglutinines anti-B qui dépendent du génotype de l'individu où elles se sont formées, et même de la coopération des deux gènes [1], les groupes agglutinogènes B qui se trouvent sur les hématies BO et A_1B sont de nature identique et, à la précision des mesures près, s'y trouvent en nombre égal, ce qui était plus incertain.

En terminant, nous tenons à remercier très vivement le Dr A. TZANCK, Directeur du Centre National de Transfusion sanguine, et les Drs ANDRÉ et BESSIS à qui nous devons le matériel biologique utilisé dans ce travail.

Laboratoire de Biologie physicochimique de la Faculté des Sciences de Paris

Institut de Biologie physicochimique

BIBLIOGRAPHIE

(1) S. Filitti-Wurmser, Y. Jacquot-Armand et R. Wurmser. — *J. Chimie Physique*, 1950, **47**, 419.

(2) E. A. Kabat et A. E. Bezer. — *J. Exp. Medicine*, 1945, **28**, 207.

(3) Y. Jacquot-Armand et S. Filitti-Wurmser. — *C. R. Soc. Biologie*, 15 mars 1952, sous presse.

(4) E. A. Kabat et M. M. Mayer. — *Experimental Immunochemistry*, 1948.

(5) R. Wurmser, S. Filitti-Wurmser et G. Aubel-Lesure. — *C. R. Acad., Sc.*, 1952, **234**, 2392.

(6) S. Filitti-Wurmser, Y. Jacquot-Armand et R. Wurmser. — *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **232**, 2484.

ÉTUDE THÉORIQUE DE LA SURTENSION DANS LES SYSTÈMES D'OXYDO-RÉDUCTION

par Eugène LEWARTOWICZ

Manuscrit reçu le 16-7-52

RÉSUMÉ

La théorie de la surtension de R. Audubert appliquée aux systèmes d'oxydo-réduction permet de développer les équations reliant la densité de courant au potentiel de l'électrode. Selon que l'on admet le mécanisme de l'oxydo-réduction par l'intermédiaire des atomes ou des radicaux formés aux électrodes, ou bien celui des échanges électroniques directs, on arrive à des formules différentes. Le problème de la surtension est ensuite traité d'une manière plus rigoureuse : on tient compte de la diffusion. Les équations obtenues dans ce dernier cas ont la même forme que celles obtenues lorsqu'on néglige la diffusion. Enfin, en considérant les courbes « énergie-potentielle-distance », on met en évidence la signification physique des énergies d'activation et des coefficients de transfert intervenant dans la théorie.

1. — *Introduction.*

De très nombreux travaux ont été publiés sur la surtension dans les systèmes oxydo-réducteurs ([1] à [30]). Malgré cela, les données précises relatives au mécanisme profond de ce phénomène sont rares (*). Aussi nous a-t-il paru intéressant d'effectuer une étude théorique et expérimentale de l'électrolyse de quelques systèmes oxydo-réducteurs et d'interpréter, du point de vue moderne, les résultats obtenus.

Nous avons choisi, pour cette étude, trois systèmes d'oxydo-réduction : *ferreux-ferrique* ([31]), *céreux-cérique* ([32]) et *quinone-hydroquinone* ([33]), connus comme réversibles et électroactifs. Ceci veut dire que le potentiel V_0 des électrodes inattaquables, plongées dans de telles solutions répond à la formule thermodynamique :

$$V_0 = E_0 + \frac{RT}{\nu\mathcal{F}} \operatorname{Log} \frac{[Ox]}{[Réd]} \qquad (1)$$

Dans cette formule, $[Ox]$ et $[Réd]$ représentent les activités des deux formes participant à l'équilibre d'oxydo-réduction ; E_0, le potentiel normal, est une constante caractéristique du système donné ; $\mathcal{F}$, R et T représentent respectivement le Faraday, la constante des gaz parfaits et la température absolue ; ν est le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction :



$$Ox + \nu\theta \leftrightarrows Réd. \qquad (2)$$

2. — *Théorie de la surtension de* R. Audubert.

La théorie générale de la surtension sous la forme définitive que lui a donné R. Audubert est le résultat d'un ensemble de recherches. Le premier, en 1924, R. Audubert ([34]) a montré que la théorie de probabilité appliquée à la cinétique des processus électrochimiques conduisait à l'expression du potentiel de l'électrode.

A la même époque, J. A. V. Butler ([35]) a traité théoriquement ce sujet d'un point de vue différent.

En 1930, T. Erdey-Gruz et M. Volmer ([36]) ont montré, dans le cas particulier de la surtension de l'hydrogène, l'intérêt d'introduire dans ces raisonnements les notions d'énergie d'activation et de coefficient de transfert.

De nombreux travaux publiés ensuite, surtout ceux de R. W. Gurney ([37]), de A. N. Frumkin ([38]) et de M. Polanyi ([39]) ont largement contribué au développement de cette branche de l'électrochimie.

Enfin, en 1942, R. Audubert ([40]) a obtenu une expression plus complète de la surtension et a généralisé l'emploi de la formule obtenue en l'appliquant à des cas autres que celui de la surtension de l'hydrogène. Cette formule a été l'objet de nombreuses vérifications expérimentales pour des phénomènes cathodiques ([41] à [44]) et anodiques ([45] à [47]).

Précisons tout d'abord que la surtension est définie par la différence entre le potentiel d'une électrode polarisée et le potentiel de la même électrode en l'absence de courant (*).

$$\eta = V - V_0. \qquad (3)$$

(*) Les publications récentes de H. Gerischer ([25]), K. J. Vetter ([26] à [29]) et J. V. Petrocelli ([30]) qui développent des idées assez analogues aux nôtres nous sont parvenues lorsque la rédaction de la présente série de travaux se terminait.

(*) L'absence du courant est équivalente, dans le cas des systèmes réversibles, à l'état d'équilibre.

La théorie de R. AUDUBERT admet que les réactions les plus lentes et déterminant la cinétique d'un processus sur l'électrode sont celles de la décharge et de l'ionisation, l'une étant inverse de l'autre :



$$M^{+\nu} + \nu\theta \leftrightarrows M. \quad (4)$$

Chacune de ces réactions est à l'origine d'un courant électrique, le courant résultant de l'ensemble du phénomène étant évidemment égal à la différence de ces courants opposés :

$$I = I_{\text{décharge}} - I_{\text{ionisation}}. \quad (5)$$

Les densités des courants de décharge et d'ionisation sont respectivement proportionnelles au nombre des espèces $M^{+\nu}$ et M arrivant dans une unité de temps à la surface de l'électrode, munies d'une énergie au moins égale à l'énergie d'activation de la réaction correspondante :

$$I_{\text{décharge}} = k\,N \quad (6) \qquad \text{et} \qquad I_{\text{ionisation}} = k'\,N'. \quad (6')$$

Si l'on admet la répartition BOLTZMANNIENNE de l'énergie, on a :

$$N = k_1\,[M^{+\nu}]\,e^{-\frac{w}{RT}} \quad (7) \quad \text{et} \quad N' = k'_1\,[M]\,e^{-\frac{w'}{RT}}, \quad (7')$$

où $[M^{+\nu}]$ et [M] représentent les activités des espèces $M^{+\nu}$ et M ; w et w' sont les énergies d'activation des réactions envisagées dans les conditions du champ électrique qui existe au voisinage de l'électrode et rapportées à un équivalentgramme.

Ces énergies d'activation peuvent être exprimées en fonction des valeurs, W et W', en l'absence du champ électrique, de la manière suivante :

$$w = W - \alpha\nu\mathcal{F}V \quad (8) \qquad \text{et} \qquad w' = W' + \beta\nu\mathcal{F}V, \quad (8')$$

où V représente le potentiel absolu (exprimé par rapport à la solution) de l'électrode ; α et β sont les coefficients de transfert d'énergie, leurs valeurs doivent être par définition comprises entre 0 et 1.

A partir des équations (5) à (8'), on obtient la relation suivante entre la densité de courant I et le potentiel V :

$$I = K\,[M^{+\nu}]\,e^{-\frac{W-\alpha\nu\mathcal{F}V}{RT}} - K'[M]\,e^{-\frac{W'+\beta\nu\mathcal{F}V}{RT}} \quad (9)$$

En l'absence de courant, la surtension est nulle et $V = V_0$. On a donc dans ces conditions :

$$K\,[M^{+\nu}]\,e^{-\frac{W-\alpha\nu\mathcal{F}V_0}{RT}} - K'[M]\,e^{-\frac{W'+\beta\nu\mathcal{F}V_0}{RT}} = 0 \quad (10)$$

Si l'on admet que les concentrations au voisinage d'une électrode polarisée sont les mêmes qu'en l'absence de courant, on peut transformer l'équation (9) en :

$$I = K\,[M^{+\nu}]\,e^{-\frac{W-\alpha\nu\mathcal{F}V}{RT}}\left[1 - e^{-\frac{(\alpha+\beta)\,\nu\mathcal{F}\eta}{RT}}\right] \quad (11)$$

Cette transformation permet de réduire le nombre d'inconnues, en éliminant K', W' et [M]. De plus, elle conduit à une expression de la densité de courant par un produit, ce qui est très utile lorsqu'on veut exprimer en fonction du potentiel de logarithme de I :

$$\text{Log}\,I = \text{Log}\,K\,[M^{+\nu}] - \frac{W}{RT} + \frac{\alpha\nu\mathcal{F}V}{RT} + \text{Log}\left[1 - e^{-\frac{(\alpha+\beta)\,\nu\mathcal{F}\eta}{RT}}\right] \quad (12)$$

Quand la surtension croît, le dernier terme de la formule (12) tend vers 0 et on arrive à une simple relation semilogarithmique, dite de TAFEL ([48]) :

$$\text{Log}\,I = a + bV \quad (13)$$

Bien entendu, les valeurs de V ne peuvent être pratiquement exprimées que par rapport à un potentiel de référence. Si l'on adopte une telle convention, W et W' représentent alors des valeurs relatives.

3. — *Application de la théorie de* R. AUDUBERT *aux systèmes d'oxydo-réduction.*

Il sera utile d'adopter certaines conventions concernant les signes du potentiel, de la surtension et de l'intensité (ou de la densité de courant) pour pouvoir réduire le nombre de formules qui seront développées par la suite, les phénomènes d'oxydo-réduction ayant lieu aussi bien sur l'anode que sur la cathode.

Le potentiel d'une électrode est d'autant plus positif que la solution où elle plonge est plus oxydante ou que l'électrode est davantage polarisée anodiquement par une source extérieure de courant (convention européenne). La surtension sera positive sur une anode et négative sur une cathode ; la surtension répondra donc dans les deux cas à la formule unique(3). La densité de courant aura toujours le même signe que la surtension correspondante. Elle sera également exprimée par une seule formule :

$$I = I_{ox} + I_{réd} \quad (14)$$

où I_{ox} représente la densité de courant résultant de l'oxydation et $I_{réd}$ celle due à la réduction. Par convention, I_{ox} est toujours positive, $I_{réd}$ toujours négative. Dans le cas d'une anode, l'oxydation prédomine, donc le courant global est positif, il est négatif dans le cas contraire.

Si nous passons maintenant à l'application de la théorie de R. AUDUBERT aux systèmes oxydo-réducteurs, nous pouvons envisager deux aspects différents [49] du mécanisme de la décharge lente qui constitue l'essentiel de la théorie :

A. — *Mécanisme indirect de l'oxydation et de la réduction.* — La réaction déterminant la cinétique du processus serait celle de la décharge de l'ion hydrogène, $H^+ + \theta \leftrightarrows H$, dans le cas de l'électro-réduction, ou celle de la décharge d'un anion, par exemple $OH^- \leftrightarrows OH + \theta$, dans le cas de l'oxydation. La réaction électrochimique serait suivie d'une dépolarisation chimique, relativement rapide, des atomes ou des radicaux formés, par les espèces oxydantes ou réductrices : $H + Ox \rightarrow H^+ + Réd$ ou $OH + Réd \rightarrow OH^- + Ox$.

A l'état stationnaire, la vitesse de formation des atomes H est égale à la vitesse de leur disparition. On peut donc établir, comme R. AUDUBERT et M. QUINTIN [50] l'on fait, que :

$$\frac{d\,[H]}{dt} = I - k\,[Ox]\,[H] + k'\,[H_2] - k''\,[H]^2 = 0. \qquad (15)$$

En négligeant certains termes de cette équation et en tenant compte de la formule générale (9) dans laquelle $M^{+\nu}$ et M représentent alors respectivement H^+ et H, on obtient pour des surtensions moyennes, dans le cas de la réduction :

$$I = K\,[H^+]\,[Ox]\,e^{-\frac{(\alpha+\beta)\mathcal{F}V}{RT}}, \qquad (16)$$

et dans le cas de l'oxydation :

$$I = \frac{K'\,[Réd]}{[H^+]}\,e^{\frac{(\alpha+\beta)\mathcal{F}V}{RT}}. \qquad (16')$$

La formule (16) est identique à celle trouvée expérimentalement par F. HABER et R. RUSS [15]. Elle diffère par le coefficient $\alpha + \beta = \frac{1}{\varepsilon}$ de la relation dérivée à partir de l'ancienne théorie de F. HABER.

B. — *Mécanisme direct par échanges électroniques.* — S'il n'y a pas d'intervention de l'hydrogène atomique dans la réduction, celle-ci pourrait s'effectuer par l'action directe des électrons fournis par la cathode : $Ox + \nu\theta \rightarrow Réd$. L'oxydation, de même, serait constituée simplement par une perte d'électrons à l'anode : $Réd \rightarrow Ox + \nu\theta$. Dans ce cas, la densité de courant s'exprimerait par :

$$I = I_{ox} + I_{réd} = K(Réd)\,e^{-\frac{W-\alpha\nu\mathcal{F}V}{RT}} - K'(Ox)\,e^{-\frac{W'+\beta\nu\mathcal{F}V}{RT}}. \qquad (17)$$

Dans cette dernière formule, nous avons remplacé par les *concentrations* (Réd) et (Ox) les *activités* [Réd] et [Ox] qui, théoriquement, devraient y intervenir. Une telle substitution est tout à fait légitime lorsqu'on considère des solutions dont la force ionique est constante.

Si l'on tient compte que, pour $I = 0$:

$$K\,(Réd)_0\,e^{-\frac{W-\alpha\nu\mathcal{F}V_0}{RT}} = K'(Ox)_0\,e^{-\frac{W'+\beta\nu\mathcal{F}V_0}{RT}} = I_{éq}, \qquad (18)$$

on peut transformer l'équation (17) en :

$$I = K\,(Réd)\,e^{-\frac{W-\alpha\nu\mathcal{F}V}{RT}}\left[1 - \frac{(Ox)\,(Réd)_0}{(Ox)_0\,(Réd)}\,e^{-\frac{(\alpha+\beta)\nu\mathcal{F}\eta}{RT}}\right] \qquad (19)$$

ou bien en :

$$I = K'\,(Ox)\,e^{-\frac{W'+\beta\nu\mathcal{F}V}{RT}}\left[\frac{(Réd)\,(Ox)_0}{(Réd)_0\,(Ox)}\,e^{\frac{(\alpha+\beta)\nu\mathcal{F}\eta}{RT}} - 1\right] \qquad (19')$$

selon que l'on élimine K' ou K.

Si l'on considère en première approximation que les concentrations des espèces actives au voisinage immédiat de l'électrode (Réd) et (Ox) ne sont pas différentes de $(Réd)_0$ et $(Ox)_0$ qui correspondent à $I = 0$, on peut simplifier ces dernières équations et on obtient :

$$I = K\,(Réd)_0\,e^{-\frac{W-\alpha\nu\mathcal{F}V}{RT}}\left[1 - e^{-\frac{(\alpha+\beta)\nu\mathcal{F}\eta}{RT}}\right] \qquad (20)$$

et :

$$I = K'\,(Ox)_0\,e^{-\frac{W'+\beta\nu\mathcal{F}V}{RT}}\left[e^{\frac{(\alpha+\beta)\nu\mathcal{F}\eta}{RT}} - 1\right] \qquad (20')$$

Il est convenu que W, α et K se rapportent à l'oxydation, et W', β et K' à la réduction (*).

4. — *Diffusion et polarisation de concentration.*

Le problème de la surtension peut être traité d'une façon plus rigoureuse, si l'on tient compte de la variation de concentration des espèces actives au cours de la polarisation.

(*) Cette convention sera conservée tout le long de la présente série de travaux.

A l'état stationnaire, la vitesse de la réaction électrochimique doit être égale à la vitesse de la diffusion des espèces actives vers ou de l'électrode. Si l'on applique donc les lois de FARADAY et de FICK, on peut écrire :

$$\frac{I}{\nu\mathcal{F}} = D_{réd}\,\frac{(Réd)_0 - (Réd)}{d} \qquad (21)$$

ou

$$\frac{I}{\nu\mathcal{F}} = D_{ox}\,\frac{(Ox) - (Ox)_0}{d} \qquad (21')$$

où D_{ox} et $D_{réd}$ représentent les coefficients de diffusion des espèces correspondantes ; d est l'épaisseur de la couche de diffusion.

Lorsqu'à la limite la concentration d'une des espèces actives tombe jusqu'à zéro, le courant n'augmente plus (en valeur absolue) (*). Désignons les valeurs limites de la densité de courant par I_a^∞ dans le cas d'une anode et par I_c^∞ dans le cas contraire. Les relations suivantes peuvent alors être écrites :

$$\frac{I_a^\infty}{\nu\mathcal{F}} = D_{réd}\,\frac{(Réd)_0}{d} \quad (22) \quad \text{et} \quad \frac{I_c^\infty}{\nu\mathcal{F}} = -D_{ox}\,\frac{(Ox)_0}{d} \qquad (22')$$

D'après J. N. AGAR et F. P. BOWDEN ([51]), l'épaisseur de la couche de diffusion d peut être considérée comme indépendante du courant, du moins pour des solutions agitées. En éliminant donc cette grandeur, on obtient facilement pour les concentrations superficielles des espèces actives en fonction du courant les expressions suivantes :

$$(Réd) = (Réd)_0\left(1 - \frac{I}{I_a^\infty}\right) \quad (23) \quad \text{et} \quad (Ox) = (Ox)_0\left(1 - \frac{I}{I_c^\infty}\right) \qquad (23')$$

Substituons, dans les équations générales (19) et (19'), (Ox) et $(Réd)$ par ces dernières expressions et nous obtiendrons :

$$I = K\,(Réd)_0\left(1 - \frac{I}{I_a^\infty}\right) e^{-\frac{W - \alpha\nu\mathcal{F}V}{RT}} \left[1 - \frac{1 - \frac{I}{I_c^\infty}}{1 - \frac{I}{I_a^\infty}}\, e^{-\frac{(\alpha+\beta)\nu\mathcal{F}\eta}{RT}}\right] \qquad (24)$$

$$I = K'\,(Ox)_0\left(1 - \frac{I}{I_c^\infty}\right) e^{-\frac{W' + \beta\nu\mathcal{F}V}{RT}} \left[\frac{1 - \frac{I}{I_a^\infty}}{1 - \frac{I}{I_c^\infty}}\, e^{\frac{(\alpha+\beta)\nu\mathcal{F}\eta}{RT}} - 1\right] \qquad (24')$$

Si l'on désigne par η' (surtension corrigée) une grandeur auxiliaire définie par :

$$\eta' = \eta - \Delta\eta = \eta - \frac{RT}{(\alpha+\beta)\nu\mathcal{F}}\,\text{Log}\,\frac{1 - \frac{I}{I_c^\infty}}{1 - \frac{I}{I_a^\infty}}, \qquad (25)$$

on peut simplifier les formules (21) et (21') en écrivant :

$$I = K\,(Réd)_0\left(1 - \frac{I}{I_a^\infty}\right) e^{-\frac{W - \alpha\nu\mathcal{F}V}{RT}} \left[1 - e^{-\frac{(\alpha+\beta)\nu\mathcal{F}\eta'}{RT}}\right], \qquad (26)$$

$$I = K'\,(Ox)_0\left(1 - \frac{I}{I_c^\infty}\right) e^{-\frac{W' + \beta\nu\mathcal{F}V}{RT}} \left[e^{\frac{(\alpha+\beta)\nu\mathcal{F}\eta'}{RT}} - 1\right], \qquad (26')$$

d'où finalement :

$$\frac{I\,I_a^\infty}{I_a^\infty - I} = K\,(Réd)_0\, e^{-\frac{W - \alpha\nu\mathcal{F}V}{RT}} \left[1 - e^{-\frac{(\alpha+\beta)\nu\mathcal{F}\eta'}{RT}}\right] \qquad (27)$$

et :

$$\frac{I\,I_c^\infty}{I_c^\infty - I} = K'\,(Ox)_0\, e^{-\frac{W' + \beta\nu\mathcal{F}V}{RT}} \left[e^{\frac{(\alpha+\beta)\nu\mathcal{F}\eta'}{RT}} - 1\right]. \qquad (27')$$

Les équations (27) et (27') sont tout à fait analogues par leur forme aux (20) et (20') que l'on a obtenues en considérant la polarisation de concentration comme négligeable.

5. — *Relation entre le phénomène de la surtension et les variations d'énergie potentielle des ions au voisinage de l'électrode.*

La théorie de la surtension fait intervenir les énergies d'activation W et W' et les coefficients de transfert α et β. On peut mettre mieux en évidence la signification physique de ces grandeurs en consi-

(*) L'apparition d'une réaction électrochimique autre que celle envisagée est bien entendu exclue.

dérant les courbes « *énergie potentielle d'un ion en fonction de sa distance à l'électrode* ».

Il est généralement admis ([37], [39], [45], [52], [53], [54]) qu'une telle courbe a l'allure représentée sur la figure 1.

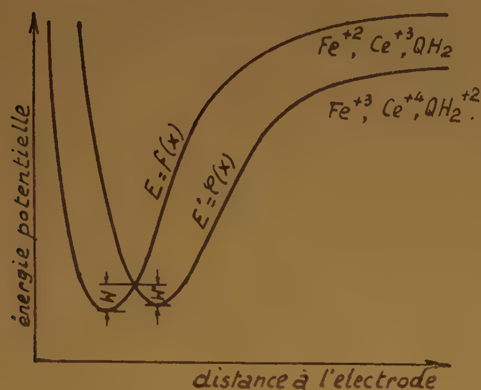


Fig. 1. — Disposition relative des courbes « énergie-distance » dans le cas d'un système oxydo-réducteur. La courbe de la forme réduite est généralement placée plus près de l'électrode.

Cette forme de courbe provient, d'après R. W. Gurney ([37]) du fait que les forces d'images créées par l'ion augmentent au fur et à mesure que la distance de l'ion à l'électrode diminue, jusqu'au moment où il entre en contact intime avec cette dernière. Pour que l'ion s'approche davantage, l'énergie nécessaire à sa déformation doit lui être fournie, ce qui se manifeste par une montée brusque de la courbe. Ceci est vrai aussi bien pour un cation que pour un anion et même pour une particule électriquement neutre (atome, molécule, radical), cette dernière étant polarisable dans le champ électrique existant au voisinage de l'électrode, même si par ailleurs elle ne possède pas de polarité permanente.

En ce qui concerne les systèmes d'oxydo-réduction, les données bibliographiques indiquent qu'un ion est toujours plus hydraté lorsque sa charge positive est plus élevée. En particulier, tous les auteurs qui se sont occupé de l'hydratation des ions ferreux et ferriques ([55] à [57]) constatent que ce dernier est plus hydraté et plus grand que le premier. Il nous semble légitime de généraliser ceci aux autres systèmes oxydo-réducteurs, et de dire qu'un ion céreux est plus petit qu'un ion cérique et une molécule d'hydroquinone plus petite que le cation QH_2^{++} qui lui correspond.

Si l'on admet que le minimum d'énergie potentielle d'un ion correspond à une distance de l'électrode égale au rayon de cet ion à l'état hydraté, il est normal d'envisager une disposition relative des courbes « *énergie-distance* » qui est indiquée sur la figure 1, la courbe de la particule oxydée se trouvant plus loin de l'électrode que celle de la particule réduite.

Lorsqu'un ion, ferrique par exemple, en s'approchant de l'électrode, dépasse le point d'intersection des deux courbes, il peut capter un électron de la surface métallique. Il passe alors à l'état ferreux en libérant le nombre correspondant de molécules d'eau. La réaction inverse, l'oxydation a lieu quand un ion ferreux traverse la barrière potentielle en s'éloignant de l'électrode (*). Les hauteurs respectives de ces barrières représentent les énergies d'activation W et W'.

Lorsque l'électrode est polarisée à l'aide d'une source extérieure de courant et que son potentiel évolue de η, les minima d'énergie potentielle varient de $E = -2\varepsilon\eta$ et de $E' = -3\varepsilon\eta$, 2ε et 3ε étant les charges respectives des ions considérés.

Désignons par $f'(x_0)$ et par $\varphi'(x_0)$ les valeurs des dérivées de nos deux courbes à leur point d'intersection, O (fig. 2). Pour une valeur infiniment petite de la surtension, $d\eta$, le nouveau point d'intersection se trouve en O'. Les valeurs d'énergie d'activation évoluent en même temps de dW et de dW'.

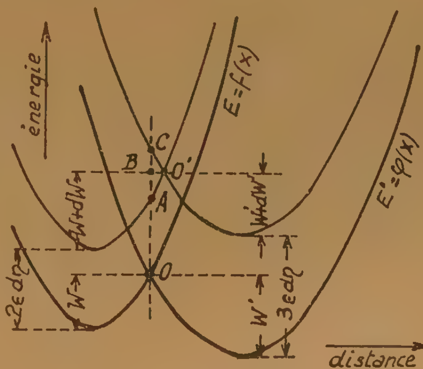


Fig. 2. — Translation des courbes « énergie-distance » au cours de l'électrolyse.

(*) Il y a certainement des échanges électroniques entre les deux états d'oxydation qui se font directement ou indirectement sans aucune participation de la surface métallique; mais cela ne nous empêche pas d'envisager que l'équilibre d'oxydo-réduction au voisinage immédiat d'une électrode inattaquable soit déterminé par le mécanisme proposé.

Dans les conditions envisagées, on a le droit d'admettre que la variation du potentiel de l'électrode se traduit par une simple translation verticale des courbes et de considérer les segments O'A et O'C comme des portions rectilignes.

On voit sur la figure 2 que $dW = AB$ et $dW' = - BC$, mais en considérant les triangles ABO' et CBO', on trouve facilement que :

$$AB = \frac{AC}{1 - \frac{\varphi'(x_0)}{f'(x_0)}} \quad (28), \quad BC = \frac{AC}{\frac{f'(x_0)}{\varphi'(x_0)}} \quad (28')$$

et que :
$$AC = OC - OA = dE' - dE = \varepsilon d\eta \quad (29)$$

d'où :

$$dW = \frac{\varepsilon d\eta}{1 - \frac{\varphi'(x_0)}{f'(x_0)}} \quad (30) \quad \text{et} \quad dW' = -\frac{\varepsilon d\eta}{1 - \frac{f'(x_0)}{\varphi'(x_0)}} \quad (30')$$

D'autre part, la théorie de la surtension de R. Audubert appliquée au cas considéré donne :

$$dW = \alpha\varepsilon d\eta \quad (31) \quad \text{et} \quad dW' = -\beta\varepsilon d\eta. \quad (31')$$

En comparant ces formules avec les précédentes, on obtient pour les coefficients de transfert les expressions suivantes :

$$\alpha = \frac{1}{1 - \frac{\varphi'(x_0)}{f'(x_0)}} \quad (32) \quad \text{et} \quad \beta = \frac{1}{1 - \frac{f'(x_0)}{\varphi'(x_0)}} \quad (32')$$

Il est facile de vérifier que $\alpha + \beta = 1$ (*).

(*) Le raisonnement qui vient d'être exposé est analogue à celui donné par M. Bonnemay [53] dans le cas de la surtension cathodique des métaux.

Le problème de la surtension dans les systèmes oxydo-réducteurs a été traité du point de vue de la mécanique quantique par O. Esin [52]. Il a envisagé diverses dispositions relatives des courbes « énergie-distance » correspondant à des valeurs des coefficients de transfert, non seulement comprises entre 0 et 1, mais aussi supérieures à l'unité, négatives et même égales à $+$ ou $- \infty$.

BIBLIOGRAPHIE

(1) H. Goldschmidt. — *Z. Elektrochem.* (1900), **7**, p. 263.
(2) C. Friedenhagen. — *Z. anorg. Chem.* (1902), **29**, p. 396.
(3) H. von Hayek. — *Z. anorg. Chem.* (1904), **39**, p. 240.
(4) W. Nernst et E. S. Merriam. — *Z. physik. Chem.* (1905), **53**, p. 235.
(5) F. Haber et R. Russ. — *Z. physik. Chem.* (1904), **47**, p. 257.
(6) Z. Karaoglanoff. — *Z. Elektrochem.* (1905), **11**, p. 489 ; (1906), **12**, p. 5.
(7) G. Just. — *Z. physik. Chem.* (1908), **63**, p. 513.
(8) F. Foerster et collaborateurs. — *Z. physik. Chem.* (1908), **62**, p. 129 ; (1930), A **146**, p. 81 et p. 177 ; (1930), A **151**, p. 321 ; *Z. anorg. Chem.* (1923), **35**, p. 458.
(9) M. Le Blanc. — *Abhandlungen der deutschen Bunsengesellschaft* (1910), **3**, p. 1.
(10) G. Grube et collaborateurs. — *Z. Elektrochem.* (1912), **18**, p. 189 ; (1923), **29**, p. 17 ; (1931), **37**, p. 307 ; (1932), **38**, p. 117.
(11) O. Collenberg et collaborateurs. — *Z. Elektrochem.* (1924), **30**, p. 230, (1925), **31**, p. 558 ; *Z. anorg. Chem.* (1924), **134**, p. 317.
(12) W. H. L. Moll. — *Z. physik. Chem.* (1936), A **175**, p. 353.
(13) M. Geloso. — *Compt. Rend.* (1936), **202**, p. 1573.
(14) M. Geloso et C. Rouillard. — *Compt. Rend.* (1936), **202**, p. 1418.
(15) S. Glasstone et A. Hickling. — *Electrolytic Oxidation and Reduction Inorganic and Organic*, London, 1935 ; *Chem. Rev.* (1939), **25**, p. 407.
(16) O. Esin. — *Journ. Chimie Physique U.R.S.S.* (1940), **14**, p. 731.
(17) O. Esin et collaborateurs. — *Journ. Chimie Physique U.R.S.S.* (1939), **13**, p. 794 ; *Journ. Chimie Appliquée U.R.S.S.* (1940), **13**, p. 971 ; (1943), **16**, p. 417.
(18) L. Antropov. — *Journ. Chimie Physique U.R.S.S.* (1941), **15**, p. 768.
(19) L. Antropov et E. Mizguireva. — *Journ. Chimie Physique U.R.S.S.* (1941), **15**, p. 776.
(20) R. Rosenthal, A. E. Lorch et L. P. Hammett. — *Journ. Amer. Chem. Soc.* (1937), **59**, p. 1795.
(21) O. H. Müller. — *Chem. Rev.* (1939), **24**, p. 95 ; *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* (1939), **7**, p. 59.
(22) H. A. Laitinen et I. M. Kolthoff. — *Journ. Physic. Chem.* (1941), **45**, p. 1061 et p. 1079.
(23) W. R. Carmody et J. J. Rohan. — *Trans. electrochem. Soc.* (1943), **83**, p. 241.
(24) R. Betts. — *Canad. Journ. Research* (1948), **26** B, p. 441.
(25) H. Gerischer. — *Z. Elektrochem.* (1950), **54**, p. 362 et 366 ; (1951), **55**, p. 98.
(26) K. J. Vetter. — *Z. physik. Chem.* (1950), **194**, p. 284.
(27) K. J. Vetter. — *Z. physik. Chem.* (1950), **194**, p. 199.
(28) K. J. Vetter et G. Manecke. — *Z. physik. Chem.* (1950), 195, p. 270 et p. 337.
(29) K. J. Vetter. — *Z. physik. Chem.* (1951), **196**, p. 360.
(30) J. V. Petrocelli. — *Journ. electrochem. Soc.* (1951), **98**, p. 187 et p. 291.
(31) E. Lewartowicz. — *Compt. Rend.* (1949), **229**, p. 362 et p. 1326.
(32) E. Lewartowicz. — *Compt. Rend.* (1951), **232**, p. 1756.
(33) E. Lewartowicz. — *Compt. Rend.* (1950), **230**, p. 1173.
(34) R. Audubert. — *J. Chimie Physique* (1924), **21**, p. 351.
(35) J. A. V. Butler. — *Trans. Faraday Soc.* (1924), **19**, p. 734.
(36) T. Erdey-Gruz er M. Volmer. — *Z. physik. Chem.* (1930), A **150**, p. 203.
(37) R. W. Gurney. — *Proc. Royal Soc.* (1931), A **134**, p. 137 ; (1932), A **136**, p. 378.
(38) A. N. Frumkin. — *Z. physik. Chem.* (1933), A **164**, p. 121.
(39) J. Horiuchi et M. Polanyi. — *Acta Physicochimica U.R.S.S.* (1935), **2**, p. 505.
(40) R. Audubert. — *J. Physique Radium*, **3**, 8e série (1942), p. 81 ; *Discuss. Faraday Soc.* (1947), **1**, p. 72.
(41) M. Bonnemay. — *J. Chimie Physique* (1944), **41**, p. 218 ; (1945), **42**, p. 123 ; *Compt. Rend.* (1946), **222**, p. 61.
(42) M. Bonnemay et R. Busso. — *J. Chimie Physique* (1949), **46**, p. 455.
(43) M. Bonnemay et A. Hamelin. — *Compt. Rend.* (1946), **222**, p. 176.

(44) G. Philbert. — *J. Chimie Physique* (1943), **40**, p. 157 et p. 195.
(45) R. Audubert et S. Cornevin. — *J. Chimie Physique* (1941), **38**, p. 46 ; *Compt. Rend.* (1941), **212**, p. 234.
(46) R. Audubert et E. Verdier. — *J. Chimie Physique* (1942), **39**, p. 48 ; *Compt. Rend.* (1941), **213**, p. 870.
(47) R. Audubert, M. Bonnemay et E. Lewartowicz. — *J. Recherches C.N.R.S. Bellevue* (1950), **12**, p. 139 ; *Compt. Rend.* (1950), **230**, p. 646.
(48) J. Tafel. — *Z. physik. Chem.* (1900), **34**, p. 200 ; (1905), **50**, p. 641.
(49) R. Audubert. — *J. Chimie Physique* (1952), **49**, p. C 106.
(50) R. Audubert et M. Quintin. — *J. Chimie Physique* (1942), **39**, p. 92.
(51) J. N. Agar et F. P. Bowden. — *Proc. Royal Soc.* (1938), A **169**, p. 206.
(52) O. Esin. — *Journ. Chimie Physique U.R.S.S.* (1940), **14**, p. 717 ; *Acta Physicochimica U.R.S.S.* (1940), **13**, p. 123.
(53) M. Bonnemay. — *J. Chimie Physique* (1947), **44**, p. 187 ; *Compt. Rend.* (1946), **222**, p. 793 et p. 1222 ; (1946), **223**, p. 76.
(54) E. Lewartowicz. — *Compt. Rend.* (1951), **232**, p. 1207.
(55) H. Brintzinger et Ch. Ratanarat. — *Z. anorg. allgem. Chem.* (1935), **222**, p. 113.
(56) H. Sachsse. — *Z. Elektrochem.* (1934), **40**, p. 531.
(57) G. Sutra. — *J. Chimie Physique* (1946), **43**, p. 189.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA SURTENSION DANS QUELQUES SYSTÈMES D'OXYDO-RÉDUCTION

par EUGÈNE LEWARTOWICZ

Manuscrit reçu le 16-7-52

RÉSUMÉ

Dans la première partie de cet article, on donne une description détaillée de l'appareillage utilisé et on expose les conditions expérimentales permettant de surmonter de nombreuses difficultés rencontrées au cours de cette étude.

Dans la deuxième partie, on présente sous forme de courbes de surtension les résultats expérimentaux relatifs aux trois systèmes oxydo-réducteurs examinés (Fe^{+2}-Fe^{+3}, Ce^{+3}-Ce^{+4} et quinone-hydroquinone) et indiquant le rôle des différents facteurs intervenant dans le phénomène de la surtension (composition de la solution, traitement des électrodes, agitation mécanique et température).

Dans le premier (¹) de la présente série d'articles, nous avons exposé les différents aspects de la théorie de la surtension de R. AUDUBERT (²) lorsqu'on l'applique au cas des systèmes d'oxydo-réduction. Ainsi, selon que l'on admet le mécanisme direct ou le mécanisme indirect de l'oxydation et de la réduction électrolytiques, on obtient des formules qui n'ont ni la même forme ni le même nombre de variables. En outre, en tenant compte de la diffusion, nous avons pu développer des équations plus complètes.

Pour pouvoir choisir entre les deux mécanismes envisagés et répondre à la question si et dans quelle mesure il est légitime de négliger la diffusion, nous nous sommes adressé à l'expérience. Dans le présent article, on expose les détails de l'étude expérimentale et les résultats obtenus ; la confrontation de ces résultats avec les différentes théories, leur interprétation et les conclusions feront l'objet d'un troisième de cette série d'articles.

Technique expérimentale.

1. — *Description de l'appareillage.*

Dans le circuit d'électrolyse dont le schéma est représenté sur la figure 1, la tension de 4 volts, fournie par une batterie d'accumulateurs (Ac), est convenablement diminuée à l'aide d'un système potentiométrique de résistances et appliquée aux électrodes E_1 et E_2. L'électrode étudiée (E_1) se présente sous forme d'une plaque carrée, 1 cm. × 1 cm., découpée dans une tôle de platine poli.

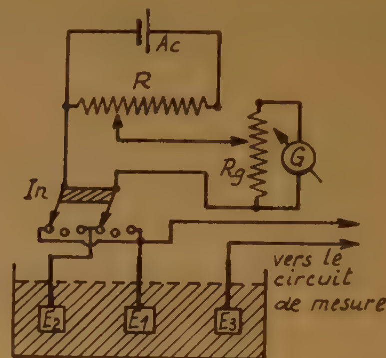


Fig. 1. — Schéma du circuit d'électrolyse. — Ac : accumulateurs 4 v. ; R : système potentiométrique de résistances ; G : galvanomètre ; R_g : réducteur de sensibilité du galvanomètre ; In : interrupteur-inverseur ; E_1 : électrode étudiée ; E_2 : électrode auxiliaire (grande) ; E_3 : électrode auxiliaire (petite).

L'électrode auxiliaire (E_2) est constituée par un panier en platine poli dont la surface totale est beaucoup plus grande (environ 100 fois) que celle de l'électrode étudiée. Une autre électrode auxiliaire (E_3) identique à l'électrode étudiée sert d'indicateur du potentiel d'oxydo-réduction de la solution.

L'intensité de courant est mesurée à l'aide d'un galvanomètre (G) muni d'un réducteur de sensibilité (R_g) ou, pour des courants plus forts, à l'aide d'un appareil ordinaire à cadre mobile. Ainsi, il est possible de réaliser des intensités à partir de 10^{-9} amp. (limite de sensibilité du galvanomètre) et jusqu'à des dizaines de milliampères (limite déterminée par la tension de la source de courant et par la résistance interne de la cellule d'électrolyse).

La mesure du potentiel absolu d'une électrode par rapport à la solution n'étant pas possible, on détermine pratiquement la tension de la pile constituée par l'électrode étudiée et par une électrode de référence. On emploie dans ce travail comme élec-

trode de référence soit une électrode à calomel saturée (ECS, fig. 2) gardée à une température constante de 18° C, soit une électrode réversible d'oxydo-réduction (E_3), contenue dans la même solution et à la même température que l'électrode étudiée. Dans le premier cas, la jonction liquide est établie à l'aide d'un pont électrolytique dont une extrémité effilée en capillaire appuie légèrement contre la surface de l'électrode étudiée. Une solution d'acide sulfurique normale, intercalée entre la solution étudiée et la solution saturée de ClK, est séparée de ces dernières par des robinets non graissés, fermés. Le potentiel est mesuré, par rapport à une de ces deux électrodes de référence, par la méthode d'opposition à l'aide d'un potentiomètre (AOIP, modèle P 12).

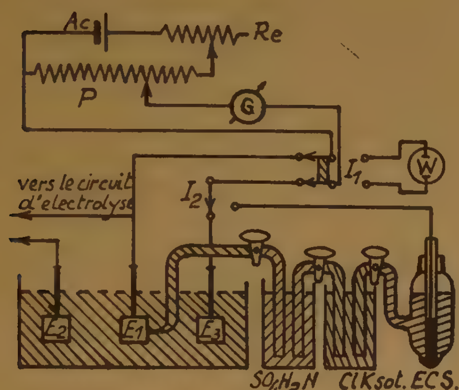


Fig. 2. — Circuit de mesure du potentiel de l'électrode. — Ac : accumulateur 2 v. ; P : potentiomètre ; R_e : résistance d'étalonnage du potentiomètre ; W : pile étalon Weston ; I_1 : inverseur « étalonnage-mesure » ; I_2 : inverseur de l'électrode de référence ECS ou E_3 ; E_1 : électrode étudiée ; E_2 : électrode auxiliaire (grande) ; E_3 : électrode réversible d'oxydo-réduction ; G : indicateur du zéro.

La précision de la mesure, qui est déterminée par la résistance du circuit et par la sensibilité de l'indicateur de zéro (galvanomètre AOIP, modèle G 206, 10^{-9} amp./mm.), est de l'ordre de 0,1 millivolt lorsqu'on emploie une électrode extérieure de référence (ECS) ; dans le second cas, elle dépasse nettement 0,01 millivolt, grâce à la suppression des robinets de jonction. Pour des surtensions moyennes et élevées (au-dessus de 10 mv.), la sensibilité obtenue à l'aide de l'électrode à calomel est suffisante. Cette dernière était donc adoptée, dans ce cas, de préférence à l'électrode réversible d'oxydo-réduction dont une certaine polarisation par le champ électrique a été constatée pour de fortes densités de courant (surtout dans des solutions 0,1 normales et plus concentrées). En revanche, l'emploi de l'électrode réversible d'oxydo-réduction comme état de référence est très avantageux lorsqu'il s'agit de solutions 0,01 normales ou plus diluées et de faibles surtensions (au-dessous de 10 mv.). De plus, dans le cas des systèmes réversibles et quand le rapport des concentrations des deux formes actives n'est pas trop élevé, le potentiel, exprimé par rapport à une telle électrode, indique directement la surtension, car il est nul en l'absence de courant.

La cellule d'électrolyse est constituée par un ballon d'un litre à col large et à trois tubulures latérales. Elle est contenue dans une grande cuve remplie d'eau dont la température est réglée à l'aide d'une résistance chauffante commandée automatiquement. Cette commande se fait par un thermomètre à contact réglable installé dans le circuit de grille d'un relais électronique, ce dernier déclenchant un puissant relais mécanique.

Un agitateur mû par un petit moteur assure une bonne répartition de chaleur dans le thermostat, tandis qu'un autre agitateur à l'intérieur du vase d'électrolyse est couplé à un moteur synchrone par un système de pignons interchangeables permettant d'assurer toute une gamme de vitesses d'agitation rigoureusement constantes, comprises entre 42 et 1.500 tours/min., le passage d'une vitesse à l'autre étant possible sans qu'il soit nécessaire de changer la position de l'agitateur.

Une autre résistance chauffante, de grande puissance, permet une élévation rapide de la température et, enfin, un serpentin en cuivre, parcouru par un courant d'eau froide, sert pour un refroidissement éventuel. Dans ces conditions, la stabilité de la température à l'intérieur de la cellule d'électrolyse est assurée à ± 0,05° C près.

2. — *Systèmes et facteurs étudiés.*

Trois systèmes oxydo-réducteurs, connus comme réversibles et électroactifs, ont fait l'objet de cette étude expérimentale : deux systèmes minéraux (Fe^{+2}-Fe^{+3} et Ce^{+3}-Ce^{+4}) et un système organique (parabenzoquinone-parabenzohydroquinone).

Les produits, à partir desquels les solutions sont préparées, sont les suivants :

Fe^{+2} — *sel de Mohr*, $SO_4Fe.SO_4(NH_4)_2.6H_2O$, pour analyse, Prolabo.

Fe^{+3} — *alun ammoniacal*, $(SO_4)_3Fe_2.SO_4(NH_4)_2.24H_2O$, pour analyse, Prolabo.

Ce^{+3} — *nitrate céreux*, $(NO_3)_3Ce.5H_2O$, pour analyse, Société des Terres Rares.

Ce^{+4} — *sulfate double ammoniacal*, $(SO_4)_2Ce.2SO_4(NH_4)_2.2H_2O$, Société des Terres Rares.

QH_2 — *hydroquinone* pure, Prolabo.

Q — *quinone* purifiée, Prolabo, resublimée.

Dans les trois cas, les solutions sont préparées par dissolution dans l'acide sulfurique normal (*) des substances oxydantes et réductrices. La concentration totale de celles-ci est toujours faible par rapport à celle de l'acide et, le plus souvent, maintenue égale à 0,01 N. Dans ces conditions, la force ionique de la solution est sensiblement constante et ne dépend pratiquement pas des quantités d'oxydant et de réducteur dissoutes. De même, les coefficients d'activité déterminés par la force ionique peuvent être considérés dans nos conditions expérimentales comme invariables.

Pour chacun de ces trois systèmes oxydo-réducteurs nous avons effectué les mesures du potentiel de l'électrode en fonction de la densité de courant en faisant varier l'un des facteurs suivants :

a) *vitesse d'agitation* ;

b) *traitement de l'électrode (état de surface)* ;

c) *composition de la solution* ;

d) *température*.

Il est à souligner que les résultats obtenus ne peuvent être reproductibles que si tous ces facteurs sont maintenus rigoureusement constants. Ceci n'est pas toujours possible ou, du moins, n'est pas facile à réaliser.

En ce qui concerne le maintien de la température, la stabilité obtenue à l'aide du thermostat utilisé est largement suffisante. De même, une stabilité satisfaisante de la force d'agitation a pu être assurée par l'utilisation d'un moteur synchrone et grâce aux précautions prises pour maintenir une disposition déterminée des électrodes et de l'agitateur. En effet, la force d'agitation réelle au voisinage de l'électrode dépend, surtout pour de faibles vitesses de rotation, de la position de l'électrode par rapport à celle de l'agitateur.

Il est quelquefois plus difficile de stabiliser la composition de la solution, et ce problème présente un aspect particulier pour chacun des systèmes étudiés. Une des formes, oxydée ou réduite, peut se transformer spontanément dans l'autre avec, selon le cas, l'absorption ou le dégagement d'oxygène, ce qui entraîne une évolution du potentiel d'oxydo-réduction (v_0) de la solution.

Pour assurer la stabilité des solutions *ferreux-ferriques*, il suffit de les mettre à l'abri de l'air. Si l'on ne prend pas cette précaution, on observe une augmentation continue de v_0 due à l'oxydation du fer bivalent par l'oxygène de l'air. Cette oxydation est assez lente et ne gêne guère dans le cas des solutions contenant des quantités comparables de Fe^{+2} et de Fe^{+3}, la variation correspondante de v_0 étant de l'ordre de 0,1 mv. par jour. Pour des solutions contenant un grand excès d'une des deux formes, ferreuse ou ferrique, la même oxydation se traduit par une évolution beaucoup plus marquée de v_0. Il faut alors faire les mesures assez rapidement pour que l'erreur résultant de la variation de v_0 au cours d'une série complète d'expériences ne soit pas trop grande par rapport à la précision des mesures.

Le comportement des solutions *céreux-cériques* est l'inverse de celui des solutions *ferreux-ferriques*. Dans le milieu acide et à la lumière, le cérium tétravalent se transforme en trivalent en dégageant la quantité équivalente d'oxygène. On sait que cette réaction se poursuit jusqu'à la disparition totale de la forme oxydée (*). Dans nos conditions expérimentales, elle est très lente et la diminution de v_0 avec le temps, qui en résulte, n'est observée que pour des solutions extrêmes, cériques ou céreuses.

Le système *quinone-hydroquinone* se comporte d'une façon encore différente. Dans des solutions acides, la quinone se décompose rapidement suivant un mécanisme sans doute assez compliqué, car on observe, en dehors de la diminution de v_0, la formation de corps fortement colorés. On est donc en présence d'une véritable altération de la solution qui au bout de deux jours au maximum est hors d'usage. Il est évident que dans ces conditions, on est obligé d'effectuer les mesures le plus rapidement possible. En revanche, les solutions d'hydroquinone ne contenant que très peu de quinone sont stables et leur étude expérimentale est facile.

La composition d'une solution peut varier également par suite du passage d'un fort courant lorsque la réaction sur l'électrode auxiliaire ne représente pas exactement l'inverse de la réaction qui intervient sur l'électrode étudiée et ne la compense pas entièrement. Ce phénomène est surtout possible dans le cas des solutions contenant un grand excès d'une des formes. Il peut être évité grâce à l'emploi d'une électrode auxiliaire beaucoup plus grande que l'électrode étudiée, ce qui permet de réduire les surtensions présentées par l'électrode auxiliaire et de la faire travailler dans une région où les réactions parasites n'interviennent pas.

Malgré toutes ces précautions, il n'est pas possible d'obtenir des résultats satisfaisants si l'on néglige l'état de surface de l'électrode qui résulte du traite-

(*) Exception faite, bien entendu, pour l'étude sur l'effet de la concentration de l'acide.

(*) M. Haïssinsky, M. Lefort et H. Le Bail [3] ont montré que la décomposition des solutions cériques est rapide sous action des rayons X et α, surtout en milieu perchlorique.

ment que l'on lui a fait subir. Le nettoyage de l'électrode à l'aide d'une forte polarisation anodique accompagnée d'un dégagement gazeux, proposé par W. H. L. Moll ([4]) ne permet d'assurer aucune reproductibilité des résultats. La méthode, considérée comme la meilleure, consiste à traiter les électrodes dans le mélange sulfochromique à chaud ([5], [6]). Il est cependant connu que les électrodes traitées par ce procédé présentent, pour une intensité donnée, des surtensions qui augmentent en fonction du temps. On observe donc dans ces conditions une diminution spontanée de l'activité « catalytique » de l'électrode, due sans doute à un empoisonnement progressif de cette dernière.

Après avoir constaté que, pour une stabilisation satisfaisante de cette activité, un temps très long (souvent plusieurs jours) est nécessaire, nous avons réservé l'emploi du mélange sulfochromique à des cas exceptionnels (par exemple, changement du système étudié). La méthode adoptée dans le présent travail est la suivante. Au cours de l'étude d'un système oxydo-réducteur, les électrodes ne sont pas sorties de la solution. On fait varier la composition de celle-ci en ajoutant les quantités nécessaires de réactifs et en réajustant le volume.

Nous avons constaté également qu'une augmentation excessive de la température ou le passage d'une intensité trop élevée peuvent provoquer une variation irréversible de cette activité catalytique qui est, comme on le voit, le facteur le plus capricieux.

Quelques expériences effectuées dans une atmosphère d'azote pur n'ont pas donné des résultats différents de ceux que l'on obtient en travaillant dans l'air, ou même dans une atmosphère d'oxygène. Dans ce dernier cas, on observe cependant une augmentation de vitesse d'oxydation du fer bivalent. En revanche, la décomposition spontanée du cérium tétravalent semble être ralentie en présence d'oxygène.

Il est évident que la réduction électrolytique de l'oxygène dissous se superpose à la réaction étudiée lorsque le potentiel de la cathode devient suffisamment négatif. Ce phénomène (absent lorsqu'on travaille sous azote) a lieu toutefois dans une région très éloignée des équilibres envisagés et il est sans importance lorsqu'on ne s'occupe que des surtensions faibles et moyennes. Après ces constatations, toutes les expériences systématiques ont été faites dans l'air.

Nous ne prétendons pas avoir maîtrisé l'évolution des propriétés superficielles de l'électrode et pouvoir répondre à la question si, en plus des facteurs envisagés, il n'y en a pas d'autres qui auraient échappé à notre attention. Néanmoins, il est légitime de considérer comme un résultat intéressant le fait que, grâce à toutes les précautions prises, il était possible de reproduire les mêmes résultats pendant plusieurs jours consécutifs.

Résultats expérimentaux.

3. — *Présentation des résultats.*

Tous les résultats expérimentaux sont donnés sous forme des graphiques, composés de réseaux de courbes et illustrant le rôle de chacun des facteurs étudiés. Chaque courbe représente la relation entre le logarithme décimal de la valeur absolue de la densité de courant (en ordonnée) et le potentiel de l'électrode (en abscisse). Selon que l'on exprime le potentiel par rapport à celui d'une électrode à hydrogène normale (*), ou bien par rapport au potentiel d'équilibre de l'électrode étudiée, on obtient deux groupes de courbes que nous appellerons « *courbes exprimées en potentiel* » et « *courbes exprimées en surtension* ». Les unes sont décalées de v_0 par rapport aux autres.

La branche de droite d'une courbe expérimentale est relative au phénomène anodique, celle de gauche au phénomène cathodique. Conformément à notre convention, cette dernière correspond à des valeurs négatives de la densité de courant et de la surtension.

Les deux branches cathodique et anodique d'une courbe ne sont pas, en général, symétriques. Dans tous les cas examinés, elles se caractérisent par une pente décroissant d'une façon continue et n'aboutissant ni à une portion rectiligne ni à un palier horizontal bien défini.

4. — *Influence de l'agitation mécanique.*

On voit sur la figure 3 que l'augmentation de la force d'agitation a pour effet une diminution de la surtension.

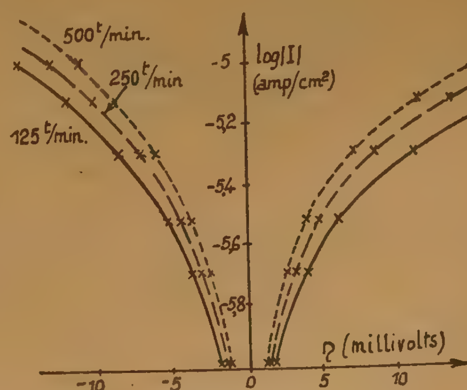


Fig. 3. — Effet de l'agitation mécanique.

(*) On obtient ces valeurs en ajoutant + 0,248 v. à celles déterminées à l'aide d'une électrode à calomel saturée à 18° C.

Il est à souligner que l'établissement d'un état stationnaire est presque impossible en l'absence de l'agitation. Une agitation, même très faible (42 tours/-min.), suffit pour obtenir des valeurs de I et de η définies. Elle assure un établissement rapide (en quelques secondes) du potentiel stationnaire de l'électrode, si toutefois ce dernier n'est pas trop différent du potentiel d'équilibre, c'est-à-dire pour des valeurs basses et moyennes de la surtension.

5. — *Influence du traitement de l'électrode.*

Traitement électrolytique. — Au cours des expériences préliminaires, nous avons constaté qu'une des conditions nécessaires pour assurer la reproductibilité des résultats est de ne pas surcharger les électrodes. L'étude systématique de l'origine de ce phénomène a été effectuée de la façon suivante :

Au lieu de relever une courbe de surtension d'une manière continue, on coupe le courant après chaque nouvelle mesure et on reprend la courbe depuis le début. Ainsi, il est possible de déterminer le domaine des surtensions où une influence du traitement électrolytique sur l'activité de l'électrode est observée.

On constate alors l'existence d'un premier domaine où les propriétés de l'électrode ne se trouvent pas modifiées par suite du passage du courant. Le circuit ayant été coupé, l'électrode se dépolarise rapidement et, après un temps qui est généralement inférieur à une minute, elle revient à son potentiel réversible. Si l'on recommence aussitôt l'expérience, on arrive facilement à reproduire les résultats précédents.

Au contraire, une polarisation excessive est capable de modifier fortement les propriétés de l'électrode. Cet effet est d'autant plus prononcé que la surtension appliquée est plus élevée et la durée de son action plus longue. Si l'on suit le phénomène de dépolarisation intervenant dans ce dernier cas, on observe d'abord une première phase au cours de laquelle le potentiel décroît rapidement d'une façon analogue au cas précédent. Cette phase initiale est suivie d'une deuxième phase beaucoup plus longue. Le temps nécessaire pour qu'une électrode surchargée revienne à son potentiel de départ se mesure, suivant l'importance de cette surcharge, par heures ou même par journées. Cette modification (légère mais durable) du potentiel de l'électrode après coupure est accompagnée d'une forte activation de l'électrode. Les courbes de surtension correspondant à une électrode excitée passent très au-dessus de la courbe relative à une électrode stabilisée par un séjour prolongé dans la solution.

La variation de l'activité de l'électrode au cours de cette phase de la dépolarisation est beaucoup plus nette que celle de v_0. Les différences entre les valeurs de v_0 pour les trois courbes indiquées sur la figure 4 sont inférieures à 0,1 mv.

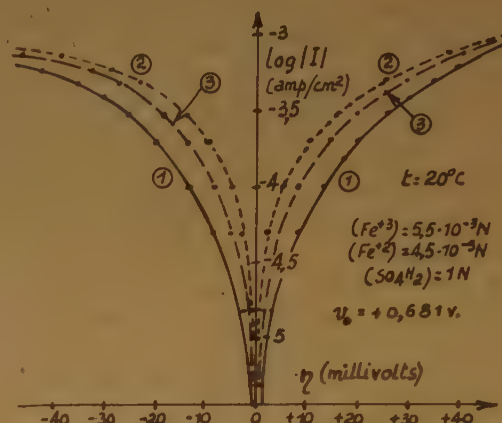


Fig. 4. — Influence du traitement électrolytique. — 1) électrode stabilisée ; 2) 10 minutes après l'excitation ; 3) 2 heures après l'excitation. Intensité d'excitation = + 1 milliamp./cm² (le point correspondant n'est pas visible sur la figure).

Le comportement des électrodes aux surtensions élevées est différent suivant le cas. Dans des solutions *ferreux-ferriques* et *céreux-cériques*, l'électrode est plus sensible aux surcharges anodiques qu'aux cathodiques ; le contraire a été constaté pour le système *quinone-hydroquinone*. Dans tous les cas, le début du phénomène de l'activation de l'électrode peut être situé au voisinage du point où le palier de la diffusion devrait s'amorcer d'après l'allure de la courbe.

Traitement chimique. — Pour cette étude, le montage habituel a été légèrement modifié. La petite électrode auxiliaire (E_3, fig. 1 et 2) forme exceptionnellement le circuit d'électrolyse avec E_1, tandis que la grande électrode E_2 est réservée dans ce cas comme électrode de référence.

Après avoir relevé d'une façon reproductible les courbes de surtension pour les deux petites électrodes qui séjournaient déjà depuis longtemps dans la solution, on fait subir divers traitements à l'électrode E_3, puis on la remet dans la solution et l'on suit l'évolution des courbes de surtension relatives à cette électrode. Pour s'assurer que les différences entre les résultats obtenus sont dues uniquement aux traitements effectués et non pas aux modifications possibles de la solution, on vérifie simultanément la reproductibilité des courbes relatives à l'électrode E_1 qui plonge constamment dans la solution étudiée.

On voit sur la figure 5 que le décapage dans le mélange sulfochromique augmente considérablement l'activité de l'électrode. Au contraire, cette activité est légèrement diminuée après un séjour dans l'acide nitrique concentré.

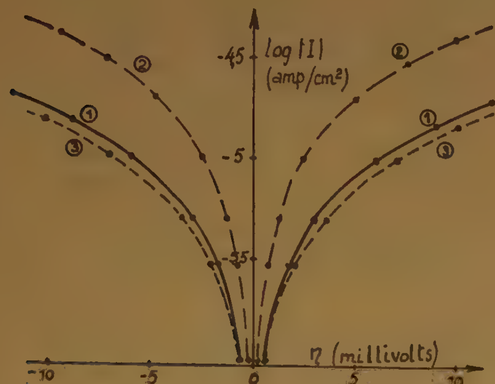


Fig. 5. — Influence du traitement chimique. — 1) Electrode stabilisée ; 2) après le traitement dans le mélange sulfochromique ; 3) après le traitement dans l'acide nitrique concentré. Solution céreux-cérique ($v_0 = +1{,}48$v.).

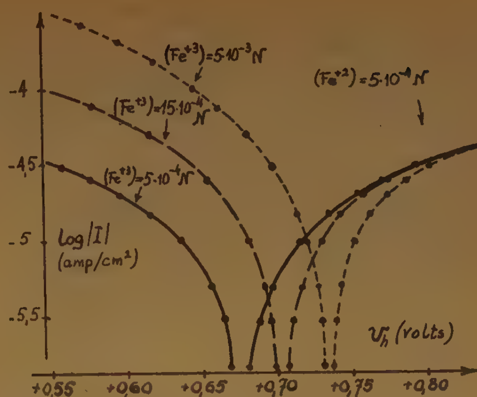


Fig. 6. — Influence de la concentration en Fe^{+3}. $(Fe^{+2}) = \text{const.} = 5 \times 10^{-4}$ N.

De même, en examinant la figure 7, on peut constater que dans un domaine de surtensions élevées l'intensité anodique est proportionnelle à la concentration du réducteur et que dans des conditions analogues l'intensité cathodique ne dépend pas de cette dernière.

6. — *Influence de la composition de la solution.*

Concentration de l'acide. — Les expériences ont été faites uniquement dans le cas des systèmes Fe^{+2}-Fe^{+3} et Ce^{+3}-Ce^{+4} (*) avec des solutions préparées dans l'acide sulfurique de 0,1 à 1 N. On constate que la concentration en acide est sans influence sur les courbes de surtension lorsqu'on prend soin de maintenir constants tous les autres facteurs. C'est ainsi que pour amener toutes les solutions à la même force ionique on ajoutait des quantités nécessaires de sulfate de sodium.

Concentration de l'oxydant ou celle du réducteur. — Lorsqu'on fait varier la concentration d'une des formes, oxydée ou réduite, en maintenant constante la concentration de l'autre forme, on obtient des réseaux de courbes visibles sur les figures 6, 7, 8 et 9.

On voit sur la figure 6 que pour des surtensions élevées, les branches anodiques de toutes les courbes tendent à se confondre. Dans ces conditions, l'intensité anodique est donc indépendante de la concentration de la forme oxydée. Au contraire, pour des valeurs suffisamment négatives de la surtension, l'intensité cathodique est proportionnelle à la concentration de l'oxydant.

(*) Le rôle du pH dans le cas du système quinone-hydroquinone a été étudié par R. Rosenthal, A. E. Lorch et L. P. Hammett (5) et interprété par R. Audubert (7).

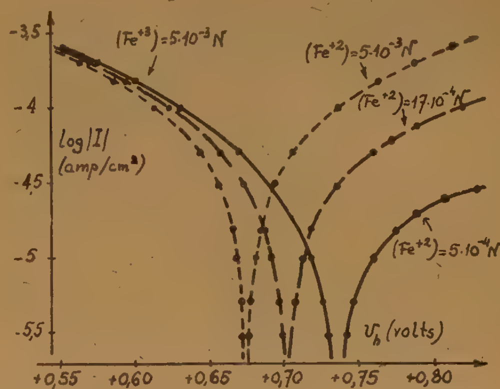


Fig. 7. — Influence de la concentration en Fe^{+2}. — $(Fe^{+3}) = \text{const.} = 5 \times 10^{-4}$ N.

La variation de la concentration d'une seule forme active entraîne, conformément à la thermodynamique, une variation du potentiel d'équilibre v_0. C'est ainsi que chacune des courbes représentées sur les figures 6 et 7 a un point de départ différent.

Lorsqu'on remplace sur l'axe des abscisses le potentiel par la surtension, toutes les courbes partent du même point $\eta = 0$.

Les figures 8 et 9 représentent « *en surtension* » les mêmes courbes qui sont indiquées « *en potentiel* »

sur les figures précédentes. Cette représentation nous permet de constater plus facilement que, pour une densité de courant quelconque, l'addition d'une des formes actives a pour effet une diminution (en valeur absolue) de la surtension.

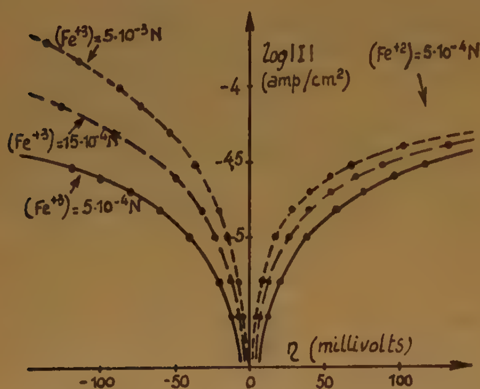


Fig. 8. — Influence de la concentration de l'oxydant. — Les abscisses indiquent la surtension.

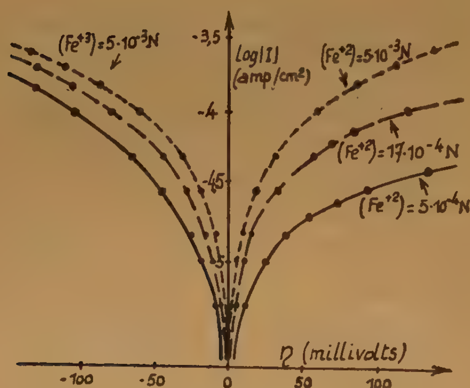


Fig. 9. — Influence de la concentration du réducteur. — Les abscisses indiquent la surtension.

Variation simultanée des concentrations de l'oxydant et du réducteur. — On remarque sur la figure 10 que toutes les courbes ont la même origine. Ceci est normal, étant donné que le rapport (Ox)/(Réd) est maintenu constant pour les trois courbes.

Par ailleurs, cette figure nous indique que la densité de courant est proportionnelle à la concentration aussi bien au voisinage de l'équilibre que pour des valeurs moyennes de la surtension. En effet, les trois courbes peuvent être réduites en une seule par une simple translation verticale.

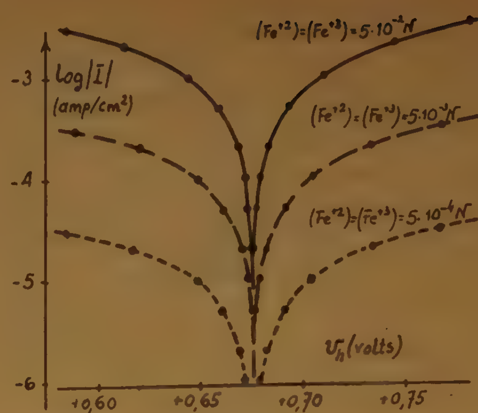


Fig. 10. — Effet de la variation simultanée des concentrations des deux formes. — (Ox)/(Réd) = 1.

Variation du rapport des concentrations des deux formes (la concentration totale étant constante). — Une famille typique des courbes exprimées en potentiel est représentée sur la figure 11. On observe encore la proportionnalité du courant à la concentration lorsqu'on examine un domaine suffisamment éloigné de l'équilibre.

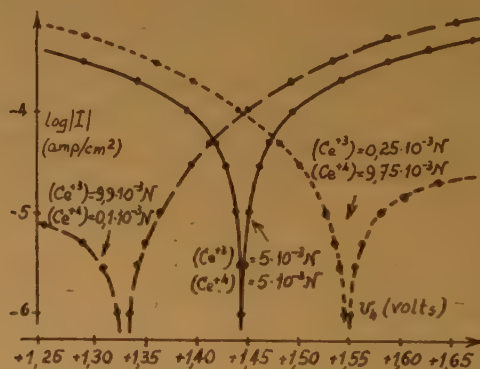


Fig. 11. — Rôle du rapport (Ox)/(Réd).

Il est à souligner que les figures 6 à 11 sont données à titre d'exemple. Les remarques accompagnant ces figures sont valables pour les trois systèmes oxydo-réducteurs étudiés. Toutefois, une exception importante est à signaler dans le cas du système céreux-cérique qui est illustré par la figure 11. Dans ce dernier cas, la règle générale de la proportionnalité du courant à la concentration ne s'applique avec une précision suffisante qu'aux branches cathodiques des courbes de surtension. La densité du courant anodique augmente en fonction de la concentration de la forme céreuse, mais elle le fait beaucoup moins vite

que dans le cas où la proportionnalité du courant à la concentration est observée.

7. — *Influence de la température.*

L'étude de l'effet de température sur les courbes de surtension a pour but la détermination des énergies d'activation des réactions électrochimiques. Conformément à l'importance que nous avons attribuée à ces expériences, elles ont été effectuées, pour les trois systèmes considérés, d'une façon aussi systématique que dans le cas de l'étude du rôle des concentrations.

Sur les figures 12 et 13 sont représentées les courbes typiques exprimées en potentiel et relatives aux deux cas suivants :

$\frac{dv_0}{dT} > 0$, cas de toutes les solutions du système ferreux-ferrique et de celles du système céreux-cérique qui contiennent plus de 10 % de Ce^{+4} et moins de 90 % de Ce^{+3} (fig. 12) ;

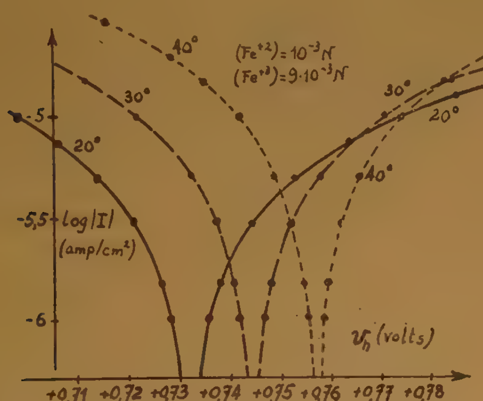


Fig. 12. — Influence de la température. — Cas du système ferreux-ferrique.

$\frac{dv_0}{dT} < 0$, cas de toutes les solutions du système quinone-hydroquinone (dans SO_4H_2 1 N) et des solutions céreuses contenant moins de 10 % de Ce^{+4} (fig. 13).

On voit sur ces dernières figures qu'il y a intersection des branches anodiques dans le premier cas, des branches cathodiques dans le second. Lorsqu'on exprime ces courbes en surtension, elles ne se coupent plus. Ceci nous permet de mieux observer (fig. 14) que l'augmentation de la température a pour effet une diminution de la surtension.

Il est enfin à signaler que le coefficient de température du potentiel d'équilibre, $\frac{dv_0}{dT}$, est nul par rapport à l'électrode à calomel saturée pour une solution qui a sensiblement la composition suivante : SO_4H_2 1 N, Ce^{+4} 0,001 N, Ce^{+3} 0,009 N. La figure 15 indique les courbes de surtension relatives à ce cas particulier.

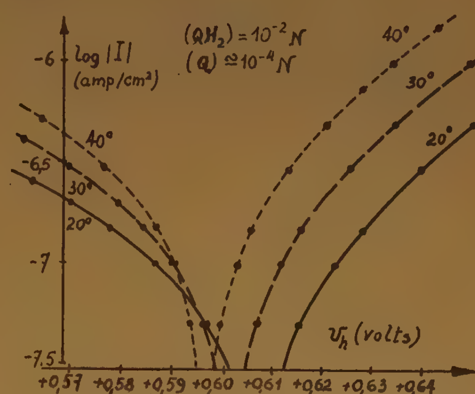


Fig. 13. — Influence de la température. — Cas du système quinone-hydroquinone.

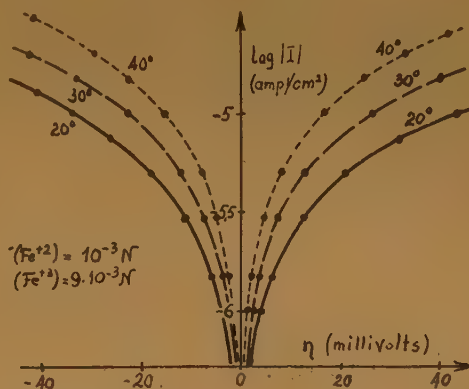


Fig. 14. — Effet de température. — Cas du système ferreux-ferrique. Les abscisses indiquent la surtension.

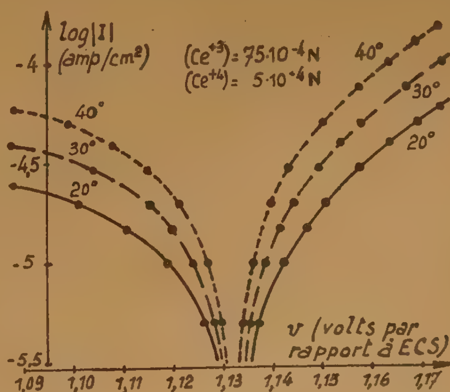


Fig. 15. — Influence de la température. — Solution céreux-cérique, v_0 = 1,132 v. (par rapport à l'électrode à calomel saturée) entre 20° et 40° C.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. Lewartowicz. — *J. Chimie Physique* (1952), **49**, p. 558

(2) R. Audubert. — *J. Chimie Physique* (1924), **21**, p. 351 ; *J. Physique Radium* (1942), **3**, 8ᵉ série, p. 81 ; *Discuss. Faraday Soc.* (1947), **1**, p. 72.

(3) M. Haïssinsky, M. Lefort et H. Le Bail. — *J. Chimie Physique* (1951), **48**, p. 208.

(4) W. H. L. Moll. — *Z. physik. Chem.* (1936), A **175**, p. 353.

(5) R. Rosenthal, A. E. Lorch et L. P. Hammett. — *Journ. Amer. Chem. Soc.* (1937), **59**, p. 1795.

(6) H. Gerischer. — *Z. Elektrochem.* (1950), **54**, p. 366.

(7) R. Audubert. — *J. Chimie Physique* (1952), **49**, p. C 106.

INTERPRÉTATION DES MESURES DE LA SURTENSION DANS LES SYSTÈMES D'OXYDO-RÉDUCTION

par Eugène LEWARTOWICZ

Manuscrit reçu le 16-7-52

RÉSUMÉ

L'interprétation des résultats de l'étude expérimentale de la surtension dans les systèmes : Fe^{+2}-Fe^{+3}, Ce^{+3}-Ce^{+4} et quinone-hydroquinone permet : 1° de vérifier les formules dérivant de la théorie de R. Audubert ; 2° de déterminer les valeurs des coefficients de transfert, des énergies d'activation et du courant d'échange ; 3° de mettre en évidence l'importance du rôle de la diffusion non seulement aux densités de courant élevées, mais également au voisinage immédiat de l'équilibre ; 4° d'indiquer dans le cas du système quinone-hydroquinone l'existence d'une forme d'oxydation intermédiaire ; 5° de montrer que pour les trois systèmes examinés l'oxydation et la réduction s'effectuent par échanges électroniques directs. Une seule exception a été constaté dans le cas de l'oxydation du cérium trivalent où, pour des potentiels suffisamment positifs, l'oxydation par l'intermédiaire des radicaux déchargés vient se superposer à la perte directe d'électrons.

Considérations générales

1. — *Signification des mesures du potentiel de l'électrode.*

Dans le premier (1) de la présente série d'articles, nous avons montré que la théorie de la surtension de R. Audubert (2), appliquée aux systèmes d'oxydo-réduction permet de développer des équations reliant la densité de courant au potentiel de l'électrode. Le potentiel V qui intervient dans la théorie est un potentiel « métal-solution » et il a une signification absolue. Une étude expérimentale (3) a été effectuée dans le but de vérifier les équations issues de la théorie. Nous avons montré alors qu'en mesurant la force électromotrice de la pile « électrode étudiée-électrode de référence », nous ne déterminons que des valeurs relatives du potentiel v.

Lorsque les mesures sont rapportées à une électrode extérieure de référence (par exemple, électrode à calomel), nous avons l'intervention d'un potentiel de diffusion dû à la présence d'une jonction liquide. Ce potentiel varie en fonction de la composition de la solution étudiée et de la température. Toutefois, il est possible, dans certaines conditions, de considérer le potentiel de diffusion comme invariable. C'est le cas, en particulier, des solutions contenant un grand excès d'un électrolyte étranger. Le potentiel de diffusion est alors pratiquement indépendant des concentrations en corps actifs. Cette dernière condition a été réalisée au cours de l'étude expérimentale sur l'effet de la concentration, lorsque la somme $(Ox) + (Réd)$ était maintenue très faible par rapport à la concentration de l'acide sulfurique. Nous avons vu que la présentation des résultats de cette étude sous forme de courbes exprimées en potentiel a mis en évidence la proportionnalité du courant à la concentration. Cette relation importante n'est pas observée sur les figures exprimées en surtension, c'est-à-dire relatives au cas où l'électrode de référence est constituée par une électrode réversible d'oxydo-réduction, identique à l'électrode étudiée.

En revanche, il est plus avantageux d'exprimer en surtension les courbes expérimentales dans le cas où l'effet étudié est l'effet de température, car le potentiel d'équilibre de l'électrode étudiée, V_0, varie conformément à la formule thermodynamique, tandis que les lois de variation du potentiel de diffusion sont assez mal connues.

Ajoutons que les courbes exprimées en surtension peuvent être également obtenues quand on emploie une électrode extérieure de référence. Il suffit alors de soustraire de chaque valeur du potentiel mesure v, la valeur v_0 trouvée en l'absence de courant.

2. — *Confrontation des résultats expérimentaux avec la théorie.*

En appliquant la théorie de la surtension aux systèmes d'oxydo-réduction, nous avons envisagé deux mécanismes possibles de l'oxydation et de la réduction électrolytiques : le mécanisme indirect (faisant intervenir les atomes ou les radicaux déchargés) et le mécanisme direct (par échanges électroniques). C'est ainsi qu'en admettant l'un ou l'autre de ces deux mécanismes, nous avons obtenu des formules qui n'ont ni la même forme ni le même nombre de variables.

Les résultats, obtenus lors de l'étude expérimentale effectuée à cet égard, indiquent nettement, tout au moins dans le cas des systèmes Fe^{+2}-Fe^{+3} et Ce^{+3}-Ce^{+4},

que la concentration des ions H^+ est sans influence sur l'intensité du courant ; ils ne sont donc pas compatibles avec les formules relatives au mécanisme indirect. Au contraire, la confrontation de ces résultats expérimentaux avec les formules exprimant le mécanisme direct est tout à fait satisfaisante.

La situation est un peu différente dans le cas du système *quinone-hydroquinone* où l'oxydation ne donne pas seulement des électrons, mais en général aussi des protons, donc la concentration des ions H^+ intervient dans les formules quel que soit le mécanisme envisagé. Mais, même dans ce cas particulier, la relation entre la densité de courant et la concentration (H^+), observée expérimentalement, est différente des équations :

$$I_{réd} = K(H^+)\,(Q)\,e^{-\frac{(\alpha+\beta)\mathcal{F}v}{RT}} \quad (1)$$

$$\text{et} \quad I_{ox} = K'\,\frac{(Q^{-}L)}{(H^+)}\,e^{\frac{(\alpha+\beta)\mathcal{F}v}{RT}} \quad (1')$$

se rapportant aux surtensions moyennes dans le cas du mécanisme indirect.

R. AUDUBERT ([4]), qui a donné ces équations, a montré également que l'on obtient une confrontation satisfaisante de l'expérience avec la théorie des échanges électroniques directs. Pour cela, il suffit de tenir compte des équilibres ioniques :



$$Q + 2\,H^+ \leftrightharpoons QH_2^{++} \quad (2) \quad \text{et} \quad QH_2 \leftrightharpoons Q^{--} + 2\,H^+ \quad (2')$$

à côté de ceux qui caractérisent la décharge directe :



$$QH_2^{++} + 2\theta \leftrightharpoons QH_2 \quad (3) \quad \text{et} \quad Q^{--} \leftrightharpoons Q + 2\theta \quad (3')$$

En effet, la formule obtenue grâce à ce raisonnement :

$$I = K\,\frac{(QH_2)}{(H^+)^m}\,e^{\frac{W - 2\,\alpha\mathcal{F}v}{RT}} - K'(Q)\,(H^+)^n\,e^{-\frac{W' + 2\,\beta\mathcal{F}v}{RT}} \quad (4)$$

dans laquelle m et n varient entre 0 et 2 en fonction du pH, est identique à la relation empirique trouvée par R. ROSENTHAL, A. E. LORCH et L. P. HAMMETT ([5]).

Cette première confrontation des résultats expérimentaux avec les différentes théories nous permet de rejeter, tout au moins dans le domaine des surtensions étudiées, la possibilité de la participation de l'hydrogène atomique à la réduction ou des radicaux OH à l'oxydation électrolytique. Le mécanisme direct de l'oxydo-réduction sera donc à la base de l'analyse systématique des courbes expérimentales.

Méthode classique de calcul des coefficients de transfert.

3. — *Méthode de calcul.*

La méthode généralement employée consiste à étudier une région où les surtensions sont suffisamment élevées pour que le courant dû à la réaction inverse puisse être négligé. Si l'on observe dans cette région une relation linéaire entre log I et v, on en déduit que l'on a à faire à un phénomène isolé. On calcule alors le coefficient de transfert relatif à la réaction en question en mesurant la pente, $p = \frac{\Delta \log I}{\Delta v}$, de la portion rectiligne, cette pente étant égale à $\frac{\alpha v \mathcal{F}}{2{,}3\,RT}$. On prolonge ensuite la portion rectiligne jusqu'à l'axe des ordonnées (ce qui équivaut à admettre que α est constant sur toute la courbe) et, en mesurant l'écartement Z, $Z = \log\left[1 - e^{-\frac{(\alpha+\beta)\,v\mathcal{F}\eta}{RT}}\right]$, entre ce prolongement et la courbe expérimentale, on détermine $\alpha + \beta$, d'où β.

4. — *Résultats.*

Lors de l'étude expérimentale ([3]), nous avons constaté que la pente des courbes de surtension décroît dans tous les cas examinés d'une façon continue ; une portion rectiligne n'était jamais observée.

Malgré cette indication de la complexité du phénomène, nous avons tout d'abord essayé d'appliquer la méthode classique en considérant comme rectiligne une portion de la courbe, dont la pente varie peu. Nous avons obtenu alors des valeurs des coefficients de transfert très dispersées suivant le choix de la portion considérée comme linéaire, mais souvent comprises enre 0 et 1, donc acceptables.

Mais parfois également, on arrive à des résultats beaucoup moins satisfaisants. Par exemple, si l'on applique cette méthode à une solution d'hydroquinone (*), on trouve, en considérant comme rectiligne la portion AB (fig. 1), $\alpha = 0{,}48$, valeur raisonnable. Mais lorsque, toujours pour la même courbe, on calcule $\alpha + \beta$ à partir de la région des faibles surtensions OA, on obtient des valeurs comprises entre 0,34 et 0,44, donc β serait compris entre — 0,14 et — 0,04, ce qui évidemment est inacceptable.

On pourrait songer à ce fait que l'intensité I trouvée ne correspond pas uniquement à la réaction

(*) On obtient des résultats analogues également pour des solutions des deux autres systèmes d'oxydo-réduction.

considérée, mais dans ce cas particulier, comme dans tous les cas analogues, nous avons pu nous

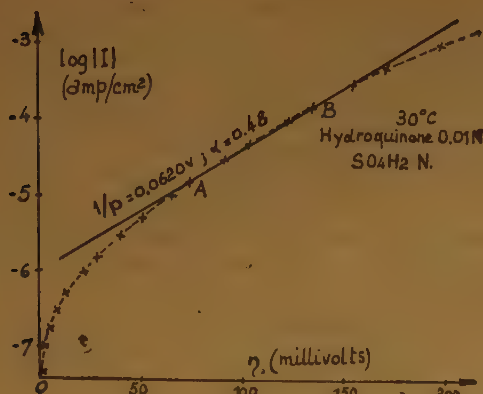


Fig. 1. — Détermination des coefficients de transfert à partir de la portion rectiligne de la courbe expérimentale.

rendre compte que l'oxydation et la réduction s'effectueraient avec un rendement de 100 %.

Les résultats obtenus prouvent que l'on n'a pas toujours le droit d'appliquer la méthode classique aux courbes ne présentant pas une portion réellement rectiligne.

Méthode nouvelle de calcul (la diffusion étant négligée).

5. — *Décomposition de l'intensité totale en intensités partielles.*

N'ayant pas réussi, par la méthode habituelle, à calculer d'une façon satisfaisante les coefficients de transfert, nous avons cherché un autre moyen pour arriver à ce but. Pour cela, nous avons considéré la région des faibles surtensions. Contrairement au cas des surtensions élevées, où la participation de la réaction inverse au courant total est insignifiante, cette réaction joue, au voisinage de l'équilibre, un rôle comparable à celui de la réaction directe. Dans ce cas, il ne peut pas être question de négliger la réaction inverse ; il faut calculer l'importance de cette dernière, c'est-à-dire qu'il faut décomposer l'intensité globale I en deux intensités partielles I_{ox} et $I_{réd}$, dues à deux réactions opposées intervenant simultanément sur l'électrode.

Pour simplifier le problème, nous allons procéder à ces calculs tout d'abord en négligeant la diffusion. Ce point de vue qui est, comme on le verra par la suite, erroné permet toutefois d'obtenir des résultats intéressants.

Les équations (20) et (20') (page 560), obtenues par l'application de la théorie de R. Audubert aux systèmes oxydo-réducteurs, ont une forme particulièrement pratique pour le calcul envisagé. En effet, le terme $1 - e^{-\frac{(\alpha + \beta)\nu\mathcal{F}\eta}{RT}}$ représente la participation de la réduction au courant global. De même, le terme $e^{\frac{(\alpha + \beta)\nu\mathcal{F}\eta}{RT}} - 1$ exprime le rôle de l'oxydation.

Il suffit d'admettre que $\alpha + \beta = 1$ pour pouvoir calculer les valeurs de ces termes en fonction de la surtension connue par l'expérience. Or, cette dernière hypothèse est tout à fait légitime dans le cas des systèmes réversibles, tout au moins dans un domaine proche de l'équilibre. Aussi peut-on obtenir les équations suivantes :

$$I = K(\text{Réd})\, e^{-\frac{W - \alpha\nu\mathcal{F}V}{RT}}\left(1 - e^{-\frac{\nu\mathcal{F}\eta}{RT}}\right) \qquad (5)$$

et :

$$\text{et} \quad I = K'(Ox)\, e^{-\frac{W' + \beta\nu\mathcal{F}V}{RT}}\left(e^{\frac{\nu\mathcal{F}\eta}{RT}} - 1\right) \qquad (5')$$

En introduisant les intensités partielles définies par :

$$I_{ox} = K(\text{Réd})\, e^{-\frac{W - \alpha\nu\mathcal{F}V}{RT}} \qquad (6)$$

$$\text{et par} \quad |I_{réd}| = K'(Ox)\, e^{-\frac{W' + \beta\nu\mathcal{F}V}{RT}} \qquad (6')$$

on obtient :

$$I = I_{ox}\left(1 - e^{-\frac{\nu\mathcal{F}\eta}{RT}}\right) \qquad (7)$$

$$\text{et} \quad I = |I_{réd}|\left(e^{\frac{\nu\mathcal{F}\eta}{RT}} - 1\right) \qquad (7')$$

d'où :

$$\log I_{ox} = \log |I| - \log \left|1 - e^{-\frac{\nu\mathcal{F}\eta}{RT}}\right| \qquad (8)$$

et :

$$\log |I_{réd}| = \log |I| - \log \left|e^{\frac{\nu\mathcal{F}\eta}{RT}} - 1\right| \qquad (8')$$

Pour obtenir des valeurs de log I_{ox} et de log $|I_{réd}|$ en un point quelconque de la courbe expérimentale, il suffit donc de soustraire de l'ordonnée de ce point la valeur calculée du terme correctif correspondant.

La figure 2 indique l'allure générale des courbes d'oxydation et de réduction obtenues en décomposant, à l'aide de cette méthode, une courbe expérimentale dont les deux branches, anodique et cathodique, sont également visibles sur la figure.

L'oxydation prédomine du côté anodique, la réduction du côté cathodique, et les deux courbes se coupent au potentiel d'équilibre, les deux courants

partiels opposés étant évidemment égaux dans ces conditions.

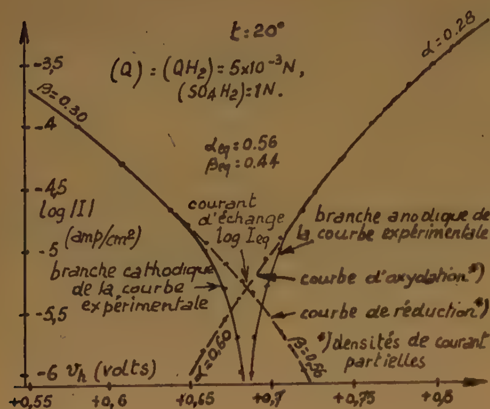


Fig. 2. — Courbes d'oxydation et de réduction (intensités partielles) obtenues par la décomposition d'une courbe expérimentale (ne tenant pas compte de la diffusion). Solution quinone-hydroquinone, $v_0 = +0{,}684\ v$.

Les coefficients de transfert α et β sont calculables directement à partir des pentes p et p' des courbes représentant les intensités partielles à l'aide des formules :

$$\alpha = \frac{2{,}3\ \mathrm{RT}}{\nu\mathcal{F}} p \quad (9) \qquad \text{et} \qquad \beta = \frac{2{,}3\ \mathrm{RT}}{\nu\mathcal{F}} p' \quad (9')$$

6. — *Courant d'échange.*

La méthode de décomposition du courant global en courants partiels, exposée ci-dessus, permet d'atteindre la valeur du courant d'échange. Celle-ci est déterminée graphiquement par l'ordonnée du point d'intersection des courbes d'oxydation et de réduction (fig. 2).

Il est possible, d'autre part, de déterminer la densité de courant d'échange analytiquement. En effet, en tenant compte de la définition du courant d'échange, on peut donner à la relation entre la densité de courant et la surtension la forme suivante :

$$\mathrm{I} = \mathrm{I}_{éq}\left(e^{\frac{\alpha\nu\mathcal{F}\eta}{\mathrm{RT}}} - e^{-\frac{\beta\nu\mathcal{F}\eta}{\mathrm{RT}}}\right) \qquad (10)$$

En dérivant par rapport à η la dernière équation, on obtient :

$$\frac{d\mathrm{I}}{d\eta} = \mathrm{I}_{éq}\left|\frac{\alpha\nu\mathcal{F}}{\mathrm{RT}} e^{\frac{\alpha\nu\mathcal{F}\eta}{\mathrm{RT}}} + \frac{\beta\nu\mathcal{F}}{\mathrm{RT}} e^{-\frac{\beta\nu\mathcal{F}\eta}{\mathrm{RT}}}\right| \qquad (11)$$

A l'équilibre, on a : $\eta = 0$ et $\alpha + \beta = 1$, ce qui nous permet d'obtenir finalement :

$$\mathrm{I}_{éq} = \frac{\mathrm{RT}}{\nu\mathcal{F}}\left(\frac{d\mathrm{I}}{d\eta}\right)_{éq} \qquad (12)$$

S. Glasstone [8] est arrivé au même résultat en développant en série les termes exponentiels de l'équation (10).

7. — *Résultats.*

En examinant les courbes des intensités partielles, représentées sur la figure 2, on constate que leurs pentes évoluent d'une façon continue en fonction du potentiel ; en même temps, les valeurs des coefficients de transfert varient dans de larges limites comprises dans le cas considéré entre 0,28 et 0,60. Ce résultat n'est pas compatible avec la théorie de la surtension. Celle-ci ne permet d'envisager qu'une légère variation des coefficients de transfert avec le potentiel, résultant de la forme des courbes « *énergie-distance* ». Ajoutons que l'exemple cité est tout à fait typique et des résultats analogues ont été obtenus pour toutes les solutions étudiées.

D'autre part, si l'on compare les valeurs de α et de β correspondant au potentiel d'équilibre de différentes solutions du même système, on constate qu'elles varient en fonction du rapport (Ox)/(Réd). Les valeurs minima de α caractérisent les solutions entièrement oxydées, les valeurs maxima de α les solutions entièrement réduites. Le contraire est valable pour le coefficient de la réduction β.

Tableau I

Système ox-réd.	Solution	α	β	$\alpha_{max} - \alpha_{min}$
Ce^{+3}-Ce^{+4}	*cérique*	0,17	0,83	0,76
	céreuse	0,93	0,07	
Fe^{+2}-Fe^{+3}	*ferrique*	0,05	0,95	0,70
	ferreuse	0,75	0,25	
Q-QH_2	*quinone*	0,44	0,56	0,29
	hydroquinone	0,73	0,27	

Nous reviendrons encore sur la signification de ces résultats, mais nous pouvons penser déjà que les anomalies constatées sont dues au fait que nous avons négligé volontairement le rôle de la diffusion.

Méthode nouvelle de calcul (compte tenu de la diffusion).

8. — *Détermination des courants partiels.*

Après le cas idéal qui vient d'être traité, passons au cas réel quand la polarisation de concentration existe. Le raisonnement sera tout à fait analogue au précédent, mais ce sont les équations (26) et (26') (p. 561) qui nous serviront maintenant de point de départ.

En tenant compte des formules de la diffusion (23) et (23') (p. 561), et en posant $\alpha + \beta = 1$, on obtient :

$$\mathrm{I} = \mathrm{K(Réd)}\ e^{-\frac{\mathrm{W} - \alpha\nu\mathcal{F}v}{\mathrm{RT}}}\left(1 - e^{-\frac{\nu\mathrm{F}\eta'}{\mathrm{RT}}}\right) \qquad (13)$$

et :

$$I = K'(Ox)\, e^{-\frac{W' + \beta\nu\mathcal{F}\varphi}{RT}} \left(e^{\frac{\nu\mathcal{F}\eta'}{RT}} - 1 \right) \qquad (13')$$

Si l'on introduit les intensités partielles définies par les formules (6) et (6'), on peut écrire :

$$I = I_{ox} \left(1 - e^{-\frac{\nu\mathcal{F}\eta'}{RT}} \right) \qquad (14)$$

$$\text{et} \quad I = |I_{réd}| \left(e^{\frac{\nu\mathcal{F}\eta'}{RT}} - 1 \right) \qquad (14')$$

d'où on obtient finalement :

$$\log I_{ox} = \log |I| - \log \left| 1 - e^{-\frac{\nu\mathcal{F}\eta'}{RT}} \right| \qquad (15)$$

et :

$$\log |I_{réd}| = \log |I| - \log \left| e^{\frac{\nu\mathcal{F}\eta'}{RT}} - 1 \right| \qquad (15')$$

La surtension corrigée η', figurant dans ces équations, est liée à la surtension réelle η par la relation :

$$\eta' = \eta - \Delta\eta = \eta - \frac{RT}{\nu\mathcal{F}} \left[\text{Log}\left(1 - \frac{I}{I_c^\infty}\right) - \text{Log}\left(1 - \frac{I}{I_a^\infty}\right) \right] \qquad (16)$$

Pratiquement, la décomposition du courant global en courants partiels s'effectue dans ce cas général en deux étapes : 1° à l'aide de la formule (16), *on calcule les valeurs de* η' *; 2° en introduisant dans les formules* (15) et (15') *les valeurs de* η' *obtenues, on calcule les valeurs de* $\log I_{ox}$ *et de* $\log |I_{réd}|$.

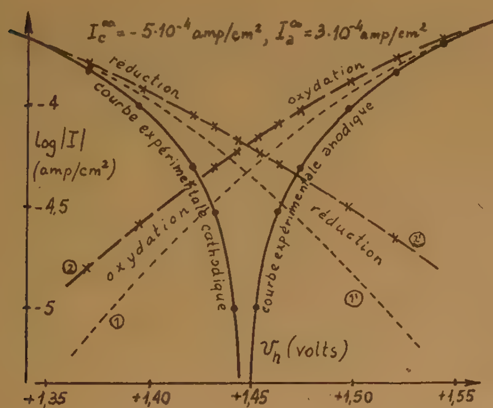


Fig. 3. — Courbes d'oxydation et de réduction obtenues par la décomposition d'une courbe expérimentale. Solution céreux-cérique, $(Ce^{+3}) = (Ce^{+4}) = 0{,}005$ N, $(SO_4H_2) = 1$ N, $\varphi_0 = 1{,}446$ v., $t = 20°$ C.

La figure 3 représente les deux branches de la courbe expérimentale, les courbes des intensités partielles obtenues en négligeant la diffusion (1 et 1') et celles obtenues en tenant compte de la diffusion (2 et 2'). On remarque que dans ce cas particulier, les courbes 2 et 2' passent nettement au-dessus des courbes obtenues en négligeant la diffusion.

9. — *Courant d'échange.*

Les deux courbes des intensités partielles, obtenues en tenant compte de la diffusion, se coupent au potentiel d'équilibre. L'ordonnée de leur point d'intersection détermine graphiquement la valeur du courant d'échange $I_{éq}$.

L'expression analytique du courant d'échange peut être obtenue par un raisonnement tout à fait analogue à celui appliqué dans le cas où la diffusion est négligée. On remarquera que l'équation (24) (page 561) peut être transformée en :

$$I = I_{éq} \left[\left(1 - \frac{I}{I_a^\infty}\right) e^{\frac{\alpha\nu\mathcal{F}\eta}{RT}} - \left(1 - \frac{I}{I_c^\infty}\right) e^{-\frac{\beta\nu\mathcal{F}\eta}{RT}} \right] \qquad (17)$$

ou bien en :

$$I = \frac{e^{\frac{\alpha\nu\mathcal{F}\eta}{RT}} - e^{-\frac{\beta\nu\mathcal{F}\eta}{RT}}}{\frac{1}{I_{éq}} + \frac{1}{I_a^\infty} e^{\frac{\alpha\nu\mathcal{F}\eta}{RT}} - \frac{1}{I_c^\infty} e^{-\frac{\beta\nu\mathcal{F}\eta}{RT}}} \qquad (18)$$

En dérivant par rapport à la surtension cette dernière expression et en posant $\eta = 0$ et $\alpha + \beta = 1$ dans la formule obtenue, on obtient finalement pour la densité du courant d'échange :

$$I_{éq} = \frac{1}{\frac{\nu\mathcal{F}}{RT}\left(\frac{d\eta}{dI}\right)_{éq} - \frac{1}{I_a^\infty} + \frac{1}{I_c^\infty}} \qquad (19)$$

H. Gerischer [7] et K. J. Vetter [8] ont obtenu des expressions équivalentes grâce à des raisonnements semblables.

En comparant cette dernière formule avec la formule (12), on voit qu'elles s'identifient si les courants limites sont tous deux grands par rapport au courant d'échange. Dans les mêmes conditions, le terme correctif de la surtension, $\Delta\eta$, disparaît de l'équation (16) et on rejoint le cas relatif à l'absence de la polarisation de concentration avec $\eta' = \eta$.

10. — *Correction de diffusion.*

Nous avons appliqué précédemment une première correction de diffusion, relative à la surtension. Ceci nous a permis de décomposer d'une manière précise l'intensité globale I en intensités partielles I_{ox} et $I_{réd}$. Nous nous occuperons maintenant de la correction définitive de diffusion.

Si nous désignons par I' et I'' les intensités partielles « idéales » (correspondant au cas où la polarisation de concentration n'existerait pas), nous pouvons établir facilement qu'elles sont liées aux

intensités partielles réelles I_{ox} et $I_{réd}$ par les formules classiques de diffusion :

$$\log I' = \log I_{ox} - \log \left(1 - \frac{I}{I_a^\infty}\right) \qquad (20)$$

et :

$$\log |I''| = \log |I_{réd}| - \log \left(1 - \frac{I}{I_c^\infty}\right) \qquad (20')$$

Les courbes des intensités partielles idéales, obtenues grâce à ces dernières corrections sont visibles sur la figure 4 en même temps que les courbes de la figure 3 exprimant les courants partiels réels et reportées ici.

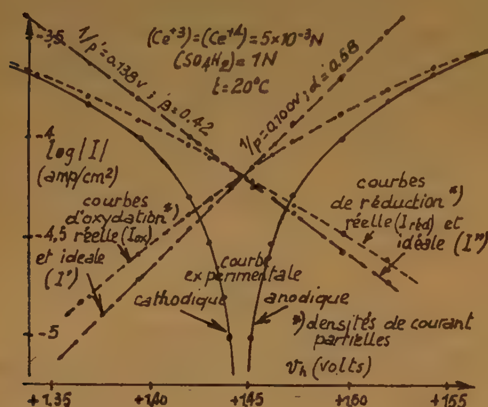


Fig. 4. — Correction de diffusion des courbes des intensités partielles et calcul des coefficients de transfert. Solution céreux-cérique, $\varphi_0 = 1{,}446$ v.

Les pentes, p et p', des courbes corrigées nous permettent de calculer, à l'aide des formules (9) et (9'), les deux coefficients de transfert α et β. Nous pouvons constater que, dans le cas représenté sur la figure 4, les courbes corrigées se caractérisent par des portions rectilignes couvrant un large domaine de potentiels. Les coefficients de transfert sont donc, dans ce cas, sensiblement invariables en fonction du potentiel, ce qui satisfait aux exigences de la théorie.

11. — *Construction de la courbe idéale de l'intensité totale.*

Nous avons envisagé jusqu'alors les corrections à apporter aux courants partiels. Il est intéressant de montrer ce que devient la courbe de l'intensité totale « idéale ».

Le courant correspondant à un point quelconque de la courbe idéale, I_i, est par définition égal à la somme algébrique des deux courants partiels idéaux :

$$I_i = I' + I'' \qquad (21)$$

Pratiquement, pour construire la courbe idéale, on peut utiliser l'une des formules suivantes :

$$\log |I_i| = \log I' + \log \left| 1 - e^{-\frac{\nu \mathcal{F} \eta}{RT}} \right| \qquad (22)$$

ou :

$$\log |I_i| = \log |I''| + \log \left| e^{\frac{\nu \mathcal{F} \eta}{RT}} - 1 \right| \qquad (22')$$

La figure 5 représente une courbe expérimentale et la courbe idéale qui lui correspond. Cette dernière, ou du moins sa branche cathodique, a, comme on le voit, une allure tout à fait conforme aux prévisions de la théorie.

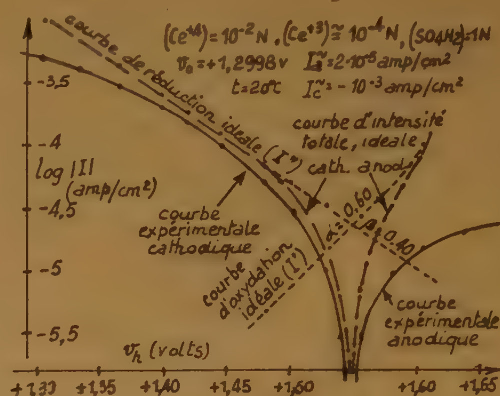


Fig. 5. — Construction de la courbe idéale de l'intensité totale. Solution cérique, $\varphi_0 = 1{,}548$ v.

Au cours de la polarisation anodique, quand le potentiel dépasse + 1,6 v., la décharge d'un anion vient se superposer à l'oxydation du cérium trivalent en provoquant une déformation de la branche anodique de la courbe idéale.

On constate que les deux courbes, expérimentale et idéale, n'ont aucun point commun dans le cadre de la figure, qu'elles divergent en fonction des surtensions croissantes et qu'elles semblent se confondre quand le courant tend vers zéro. Il est toutefois possible de montrer que la limite, vers laquelle tend l'écart entre les courbes expérimentale et idéale, est différente de zéro :

$$\lim_{(I \to 0)} (\log |I_i| - \log |I|) \; \log \left(1 + \frac{I_{éq}}{I_a^\infty} - \frac{I_{éq}}{I_c^\infty}\right) \qquad (23)$$

Cette équation indique clairement que l'on ne peut confondre les deux courbes, même au voisinage immédiat de l'équilibre, que dans le cas particulier où les courants limites sont tous deux grands par rapport au courant d'échange.

12. — *Résultats des corrections.*

Nous avons montré à deux reprises qu'on n'a le droit de négliger la diffusion que si les intensités limites sont toutes deux grandes par rapport à l'intensité d'échange. Il est intéressant de comparer les rapports $I^{\infty}/I_{éq}$ trouvés pour les solutions normales (*) des trois systèmes oxydo-réducteurs étudiés. Ces rapports varient, dans les limites indiquées dans le tableau II, en fonction de l'activité de l'électrode et également en raison d'une incertitude

TABLEAU II

Système ox-réd.	$I^{\infty}/I_{éq}$	$\alpha_{max} - \alpha_{min}$
Ce^{+3}-Ce^{+4}	5- 20	0,76
Fe^{+2}-Fe^{+3}	15- 40	0,70
Q-QH_2	50-200	0,29

accompagnant la détermination des courants limites. On constate que les rapports $I^{\infty}/I_{éq}$ sont les plus petits pour le système *céreux-cérique* et nettement les plus grands pour le système *quinone-hydroquinone*. L'erreur que l'on commet en négligeant la diffusion est donc la plus importante dans le premier cas et la plus petite dans le dernier. On voit en même temps que l'écart $(\alpha_{max} - \alpha_{min})$ observé lorsqu'on néglige la diffusion est le plus faible dans le cas du système *quinone-hydroquinone*. Ceci est bien compatible avec les valeurs des rapports $I^{\infty}/I_{éq}$, trouvées.

On obtient des résultats beaucoup plus satisfaisants lorsqu'on tient compte de la diffusion. Pour un certain nombre d'expériences, par exemple pour celle illustrée par la figure 4, les calculs aboutissent à des droites. En général, on obtient cependant des courbes plus ou moins accusées, s'aplatissant pour des surtensions moyennes et remontant quelquefois ensuite (**).

Les déformations, constatées dans certains cas, peuvent être partiellement attribuées à l'incertitude dans la détermination des courants limites. Rappelons que les électrodes employées étaient toujours peu actives, ce qui assurait une bonne stabilité de leurs propriétés superficielles au cours des mesures. En revanche, il n'est pas en général possible d'atteindre expérimentalement les intensités de saturation sans modifier l'activité d'une électrode stabilisée. Si l'on applique dans les calculs les valeurs de I_a^{∞} et de I_c^{∞} réellement déterminées par l'expérience, mais qui ne correspondent pas à l'état initial de surface de l'électrode, on obtient des courbes nettement accentuées.

Par l'étude du traitement électrolytique de l'électrode [3], nous avons mis en évidence que les intensités limites correspondant à l'activité initiale de l'électrode peuvent être approximativement estimées égales aux intensités minima indiquant un changement de cette activité. Le fait d'adopter les valeurs trouvées grâce à cette dernière méthode peut paraître assez arbitraire, surtout qu'elle ne permet de déterminer les intensités limites qu'avec peu de précision. Cependant, les résultats auxquels elle conduit sont remarquables, et si les courbes partielles obtenues ne sont pas toujours strictement rectilignes, elles n'accusent néanmoins qu'une variation très légère de leur pente.

Pour une solution ferreux-ferrique, selon que l'on utilise pour les calculs les valeurs (en milliampères/cm²) $I_a^{\infty} = 0,9$ et $I_c^{\infty} = -0,8$, ou $I_a^{\infty} = 0,4$ et $I_c^{\infty} = -0,5$, on obtient des courbes assez marquées ou bien des droites. Les premières valeurs représentent les intensités limites de saturation, les secondes, sensiblement inférieures aux précédentes, sont déterminées par la deuxième méthode. Ce résultat est illustré sur la figure 6.

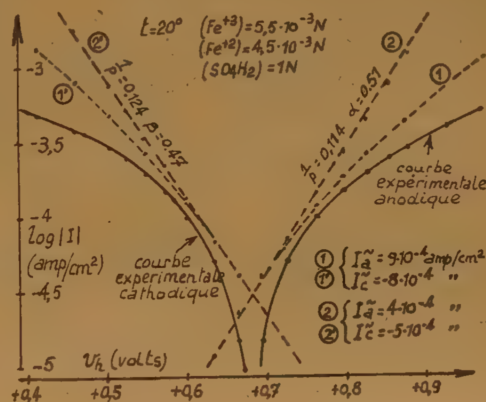


Fig. 6. — Résultat de la décomposition des courbes expérimentales. Système ferreux-ferrique, $\varphi_0 = 0,681$ v.

Pour le système *céreux-cérique*, la situation est analogue. Dans le cas représenté sur les figures 3 et 4, on peut déterminer l'intensité cathodique d'une façon assez précise, $I_c^{\infty} = -0,7$ ma/cm². Au cours de la polarisation anodique, un dégagement d'oxygène commence avant que l'intensité limite soit atteinte, empêchant ainsi de la mesurer directement. Il est possible cependant d'estimer la valeur de I_a^{∞} à 0,8 ma/cm² en considérant l'ion céreux comme

(*) Dans ces conditions, les deux intensités limites sont sensiblement égales.

(**) Cette dernière forme de courbes corrigées a été également observée dans le cas de la surtension cathodique du cuivre [9].

légèrement plus mobile que l'ion cérique plus hydraté. Mais ce n'est qu'avec les valeurs $I_c^\infty = -0{,}5$ ma/cm² et $I_a^\infty = 0{,}3$ ma/cm², issues de la seconde méthode, que l'on obtient des droites visibles sur la figure 4.

Pour le système *quinone-hydroquinone*, en raison du grand écart existant entre le courant d'échange et les courants limites, la diffusion joue au voisinage de l'équilibre un rôle beaucoup moins important. Ainsi, les corrections à apporter aux faibles surtensions ne dépendent presque pas des valeurs choisies pour les intensités limites. En revanche, dans le domaine des surtensions élevées, la correction est déterminée uniquement par le courant de saturation correspondant à la réaction qui prédomine dans ces conditions.

13. — *Valence de la réaction électrochimique.*

Pour les deux systèmes oxydo-réducteurs minéraux considérés, la réaction électrochimique ne peut faire intervenir logiquement qu'un seul électron, car il n'est pas possible d'envisager, dans nos conditions, des états d'oxydation autres que Fe^{+2}, Fe^{+3}, Ce^{+3} et Ce^{+4}. La situation est différente dans le cas du système *quinone-hydroquinone*, où la réaction globale peut être représentée grâce aux vérifications thermodynamiques comme $QH_2 \leftrightarrows Q + 2\,\theta + 2\,H^+$, avec $\nu = 2$. Mais la thermodynamique ne permet pas de juger si cette réaction se fait directement ou par étapes successives.

Il n'est pas absurde d'envisager que l'étape déterminant la cinétique du processus serait relative au passage d'un seul électron, aboutissant ainsi à une *semiquinone* [10] qui se transformerait immédiatement par dismutation en *quinone* et *hydroquinone*.

Si deux réactions électrochimiques faisant intervenir des nombres différents d'électrons ont lieu en même temps, on peut envisager une valence fictive comprise entre les deux valences réelles et correspondant à une moyenne statistique des deux réactions. En appliquant une telle valence fictive dans les corrections, on devrait avoir une vérification de la théorie meilleure que si l'on utilise l'une ou l'autre des valences réelles.

Si l'on pose $\nu = 1$, on obtient des courbes très accusées. Avec $\nu = 2$, les résultats sont assez corrects, mais les droites obtenues sont sensiblement déformées au voisinage de l'équilibre. Par ailleurs, la somme $\alpha + \beta$ trouvée est égale à 1,76 pour $\nu = 1$ et 0,88 pour $\nu = 2$. Les essais d'application des valeurs intermédiaires donnent des résultats très intéressants. En particulier, en posant $\nu = 1{,}75$, on retrouve $\alpha + \beta = 1$ et on obtient des droites allant de l'équilibre jusqu'à des surtensions très élevées. Ce résultat est illustrée sur la figure 7.

Nous en concluons qu'à côté de la réaction classique qui peut être écrite dans nos conditions d'acidité sous la forme : $QH_2 \leftrightarrows QH_2^{++} + 2\,\theta$, nous devons tenir compte d'une réaction électrochimique ne

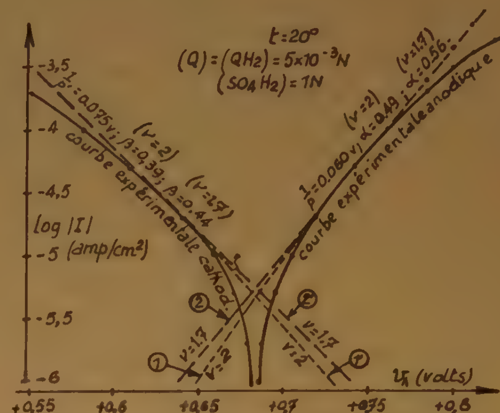


Fig. 7. — Résultats de la décomposition des courbes expérimentales. Solution de quinone-hydroquinone, $\varphi_0 = 0{,}684$ v. Les courbes 1 et 1' sont obtenues avec $\nu = 2$, les droites 2 et 2' avec $\nu = 1{,}75$.

faisant intervenir qu'un seul électron et aboutissant à la formation d'une semiquinone, $QH_2 \leftrightarrows QH_2^+ + \theta$ ou bien $QH_2^{++} + \theta \leftrightarrows QH_2^+$, qui disparaît aussitôt par dismutation : $2\,QH_2^+ \leftrightarrows QH_2 + QH_2^{++}$.

14. — *Influence des facteurs étudiés sur les valeurs des coefficients de transfert.*

Agitation. — La vitesse d'agitation est sans influence sur les valeurs des coefficients de transfert.

Composition de la solution. — Contrairement au cas où l'effet de la diffusion est négligé, les courbes que l'on obtient en appliquant toutes les corrections, se caractérisent par des pentes sensiblement constantes pour un système oxydo-réducteur donné. C'est ainsi que l'on trouve les mêmes valeurs des coefficients de transfert aussi bien pour une solution oxydante ou réductrice que pour une solution intermédiaire quelconque. Les valeurs de α et de β sont donc caractéristiques de chacun des systèmes oxydo-réducteurs envisagés. Ces résultats sont résumés dans le tableau III.

Température. — Entre 15° C et 35° C, on n'a constaté que des variations très faibles de α et de β ne dépassant pas les limites dues aux erreurs expérimentales. A 40° C et surtout à 50° C, on trouve des valeurs un peu plus élevées pour α et un peu plus petites pour β, mais dans ces conditions, on constate également une augmentation persistante de l'activité de l'électrode.

TABLEAU III

Système ox-réd.	ν	α	β	dispersion
Fe^{+2}-Fe^{+3}	1	0,52	0,48	± 0,03
Ce^{+3}-Ce^{+4}	1	0,58	0,42	± 0,03
Q-QH_2	1	0,98	0,78	± 0,02
	1,75	0,56	0,44	
	2	0,49	0,39	

Traitement de l'électrode. — Les valeurs des coefficients de transfert, citées ci-dessus, se rapportent aux électrodes dont l'activité a été stabilisée par un séjour prolongé dans la solution. Tous les facteurs, provoquant une augmentation de cette activité, entraînent également une augmentation des valeurs de α. Bien entendu, β évolue en même temps dans le sens contraire.

Quelques expériences, effectuées avec des électrodes fraîchement décapées dans le mélange sulfochromique ont abouti à des valeurs de α nettement plus élevées. On a trouvé $\alpha = 0{,}70$ pour le système *céreux-cérique* et $\alpha = 0{,}58$ pour le système *ferreux-ferrique* en bonne concordance avec les résultats de K. J. VETTER [8] et ceux de H. GERISCHER [7]. Les expériences faites avec des électrodes excitées par le passage d'une intensité trop élevée ou par une augmentation excessive de température conduisent à des résultats analogues. Au contraire, les valeurs de α sont légèrement plus petites que d'habitude après le décapage de l'électrode dans NO_3H concentré.

Détermination des énergies d'activation et des constantes cinétiques.

15. — *Méthode de calcul.*

Les intensités partielles « idéales » sont définies, conformément à la théorie générale, par les formules suivantes :

$$\log I' = \log K(\text{Réd})_0 - \frac{W - \alpha\nu\mathcal{F}v}{2{,}3\ RT} \quad (24)$$

et :

$$\log |I''| = \log K'(Ox)_0 - \frac{W' + \beta\nu\mathcal{F}v}{2{,}3\ RT} \quad (24')$$

En dérivant ces équations par rapport à la température et en admettant que K, K', (Réd)₀ et $(Ox)_0$ ne varient pas en fonction de la température, on obtient après arrangement des termes :

$$W = 2{,}3\ RT^2 \frac{d \log I'}{dT} + \alpha\nu\mathcal{F}\left(v - T\frac{dv}{dT}\right) \quad (25)$$

et :

$$W' = 2{,}3\ RT^2 \frac{d \log |I''|}{dT} - \beta\nu\mathcal{F}\left(v - T\frac{dv}{dT}\right) \quad (25')$$

Ces équations montrent que W et W' ne peuvent être déterminées que par rapport à un système de référence donné. En particulier, ce dernier peut être représenté par l'électrode étudiée elle-même. On peut montrer facilement que dans ce cas particulier les deux énergies d'activation sont identiques et s'expriment par la formule :

$$W_\eta = W'_\eta = 2{,}3\ RT^2 \frac{d \log I_{éq}}{dT} \quad (26)$$

Pratiquement, on détermine W_η à partir des courbes exprimées en surtension soit par le calcul d'après la formule (26) soit par la méthode graphique qui consiste à tracer la courbe « $\log I_{éq} = f(1/T)$ ». La pente de la droite obtenue est égale à $-W_\eta/2{,}3\ R$.

De même, les valeurs de W et de W', qui se rapportent à une électrode à hydrogène normale, peuvent être directement obtenues à partir des courbes exprimées en potentiel par des procédés analogues. Toutefois, lorsque le potentiel d'équilibre v_0 est élevé (comme c'est le cas pour les trois systèmes oxydo-réducteurs examinés), la détermination directe de W et W' est peu pratique ou même impossible. On peut surmonter cette difficulté, tout en conservant le système de référence choisi, en déterminant les énergies d'activation non pas pour le potentiel de l'électrode de référence, mais pour le potentiel d'équilibre v_0 (v_0 est alors une fonction de la température).

Désignons par W_e et par W'_e les valeurs des énergies d'activation correspondant à cette dernière définition. Conformément à la théorie générale, elles sont liées aux W et W' par les équations :

$$W_e = W_\eta - \alpha\nu\mathcal{F}v_0 \quad (27) \quad \text{et} \quad W'_e = W' + \beta\nu\mathcal{F}v_0 \quad (27')$$

Les relations entre W_e et W_η et entre W'_e et W_η peuvent être facilement établies si l'on tient compte du fait que le potentiel d'équilibre, auquel se rapportent toutes ces grandeurs, est variable en fonction de la température pour W_e et W'_e et invariable (car égal à zéro) pour W_η. On obtient alors :

$$W_e = W_\eta - \alpha\nu\mathcal{F}T\frac{dv_0}{dT}\ ^{*)} \quad (28)$$

$$\text{et} \quad W'_e = W_\eta + \beta\nu\mathcal{F}T\frac{dv_0}{dT} \quad (28')$$

Enfin, en éliminant W_e et W'_e des équations précédentes, on obtient :

$$W = W_\eta + \alpha\nu\mathcal{F}\left(v_0 - T\frac{dv_0}{dT}\right) \quad (29)$$

$$\text{et} \quad W' = W_\eta - \beta\nu\mathcal{F}\left(v_0 - T\frac{dv_0}{dT}\right) \quad (29')$$

(*) Cette équation a été déjà dérivée par J. N. AGAR [11]

On voit donc que, dans le cas général, l'énergie d'activation s'exprime par la somme de deux termes dont le premier est caractéristique de la réaction électrochimique envisagée. Le deuxième terme dépend de la nature du système de référence adopté et il ne représente les propriétés de l'électrode étudiée que d'une façon relative.

Les valeurs des énergies d'activation ayant été trouvées, le calcul des constantes cinétiques peut être effectué à l'aide des formules :

$$K = \frac{I_{éq}}{(\text{Réd})_0} e^{\frac{W_e}{RT}} \quad (30) \quad \text{et} \quad K' = \frac{I_{éq}}{(Ox)_0} e^{\frac{W'_e}{RT}} \quad (30')$$

16. — *Résultats.*

Les résultats concernant les énergies d'activation sont résumés dans le tableau IV. La dispersion de ces valeurs, relatives à des électrodes stabilisées, varie suivant le cas de ± 1 à 2 Kcal.

TABLEAU IV

Système ox-réd.	W_η	W	W'
		en Kcal. (*)	
Fe^{+2}-Fe^{+3}	7,5	12	+ 3
Ce^{+3}-Ce^{+4}	11	30	— 2
Q-QH_2	10	27	— 4

Les valeurs de W_η trouvées, comme celles de α et de β, ne dépendent ni de la force d'agitation ni de la composition de la solution. Ce résultat intéressant ne peut être obtenu que si l'activité de l'électrode n'évolue pas au cours des expériences. Cette condition est réalisée grâce à l'emploi des électrodes stabilisées par un séjour prolongé dans la solution, donc peu actives.

Les valeurs indiquées dans le tableau IV ont été obtenues dans un intervalle de température de 20° à 30° C. Dans cette région, l'énergie d'activation ne varie que très peu avec la température et c'est seulement à partir de 40° C que la diminution de W_η devient très nette. Ceci veut dire que les courbes de variation de log $I_{éq}$ en fonction de 1/T ne sont pas rectilignes. Ce résultat est illustré sur la figure 8.

Enfin, nous avons trouvé que l'état de surface de l'électrode, résultant du traitement qu'elle a subi, a une importance primordiale. Les valeurs des énergies d'activation, obtenues pour des électrodes fraîchement décapées dans le mélange sulfochromique, sont sensiblement inférieures à celles indiquées dans le tableau IV. On trouve W_η égale à environ 4 à 5 Kcal. pour le système *ferreux-ferrique* et à environ 6 à 8 Kcal. pour les deux autres systèmes. La dispersion des résultats atteint dans ce cas ± 50 %. Le passage d'une intensité trop élevée ou une augmentation excessive de la température ont également pour effet un abaissement de l'énergie d'activation. Ce dernier résultat nous indique qu'on doit considérer comme indirect l'effet anormal de température signalé plus haut.

(*) W et W' varient en fonction du rapport $(Ox)/(\text{Réd})$. Les valeurs indiquées sont relatives au cas où $(Ox) = (\text{Réd})$.

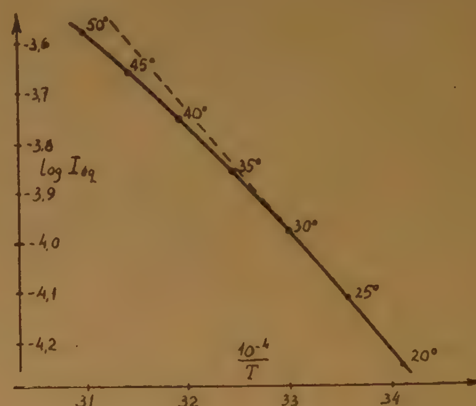


Fig. 8. — Détermination de l'énergie d'activation par la méthode graphique. Système céreux-cérique.

En résumé, on voit que l'énergie d'activation est une grandeur déterminée à la fois par la nature du système d'oxydo-réduction et par l'état de surface de l'électrode et indépendante de la proportion des corps actifs dans l'électrolyte (pour W_η seulement), de la force d'agitation et probablement de la température.

En ce qui concerne les constantes cinétiques K et K', nous avons pu constater pour les trois systèmes étudiés qu'elles augmentent lorsque la vitesse d'agitation croît. D'autre part, les expériences effectuées avec des électrodes stabilisées ont montré que, pour un système oxydo-réducteur donné et pour une activité déterminée de l'électrode, K et K' sont sensiblement indépendantes des concentrations en oxydant et en réducteur. Toutefois, il est bon de souligner que le calcul des constantes cinétiques fait intervenir les valeurs des énergies d'activation sous forme exponentielle. Or, celles-ci n'ont pu être déterminées, même dans les meilleures conditions, qu'à ± 10 % près. Il en résulte pour chacune des constantes K et K' des valeurs dispersées entre des limites dont le rapport est de l'ordre de 1/40.

Conformément à la théorie, K et K' doivent être indépendantes des concentrations en corps actifs et de la température. Tandis qu'il a été possible de confirmer approximativement la première de ces prévisions, il n'en est pas de même pour l'effet de température. Dans ce cas, l'activité de l'électrode ne pouvant être contrôlée qu'avec une précision encore plus faible que dans le cas précédent, les valeurs de K et K' obtenues sont tellement dispersées qu'on n'a pas le droit de tirer de conclusion de ces résultats. Il est également impossible de dire quoi que ce soit à propos de l'effet du traitement de l'électrode sur les valeurs de K et K' obtenues. La dispersion de ces dernières, entraînée par celle des énergies d'activation, qui atteint elle-même ± 50 %, est en effet énorme.

CONCLUSIONS

L'application de la théorie de la surtension aux systèmes oxydo-réducteurs se prête à des vérifications rationnelles du fait que ces systèmes soumis à l'électrolyse ne sont pas très éloignés de l'équilibre. C'est la raison pour laquelle ces recherches ont été entreprises et que nous nous sommes occupé d'étudier l'électro-oxydation et l'électro-réduction des systèmes : *ferreux-ferrique*, *céreux-cérique* et *quinone-hydroquinone* du point de vue de la théorie.

Nous avons obtenu des résultats qui nous ont d'abord paru vérifier de façon satisfaisante les relations déduites de la théorie. Mais, aux exigences d'une précision plus grande, nous nous sommes aisément rendu compte que, sous sa forme élémentaire, la théorie n'expliquait pas entièrement les résultats obtenus. C'est ainsi qu'en particulier les coefficients de transfert α et β n'étaient pas constants pour un système d'oxydo-réduction donné.

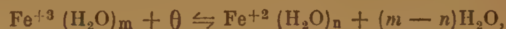
Mais nous avons pu constater que, en tenant compte de la diffusion et en effectuant les corrections nécessaires, ces anomalies apparentes disparaissaient alors complètement.

L'autre point important de l'application de la théorie de la surtension aux systèmes oxydo-réducteurs est, comme nous l'avons montré, la possibilité de préciser la nature du mécanisme intime du phénomène. En effet, c'est en envisageant soit une réaction électronique, soit une action de l'hydrogène ou de l'oxygène naissant, que la théorie de la surtension conduit à des relations qui n'ont ni la même forme ni le même nombre de variables. Les résultats d'expériences confrontés avec ces relations permettent de préciser le mécanisme intime du phénomène.

Les expériences que nous avons effectuées à ce point de vue nous ont montré que les trois systèmes étudiés donnaient lieu à des oxydations et à des réductions d'un caractère électronique, tout au moins dans le domaine des surtensions examinées par nous. Une seule exception a été constatée dans le cas de l'oxydation des sels *céreux* où les résultats expérimentaux indiquent une superposition des échanges électroniques directs avec l'oxydation chimique indirecte. Par ailleurs, il est normal d'envisager que dans des régions très éloignées de l'équilibre (non étudiées par nous), le mécanisme indirect devrait jouer un rôle primordial.

Un autre résultat intéressant, auquel nous a amené l'interprétation analytique des courbes de surtension, est relatif au mécanisme intime de l'oxydo-réduction dans le cas du système *quinone-hydroquinone*. Ce résultat nous a permis de conclure qu'à côté de la réaction classique, faisant intervenir deux électrons, on doit tenir compte d'une réaction à un seul électron, aboutissant à la formation d'une semiquinone.

Tandis que les résultats concernant les coefficients de transfert peuvent être considérés comme très satisfaisants, ceux concernant les énergies d'activation le sont moins. On a constaté, en effet, que la loi d'ARRHÉNIUS ne s'appliquait pas avec une précision suffisante. Mais ici encore, cette anomalie apparente disparaît si l'on tient compte du fait que l'électro-oxydation et l'électro-réduction sont loin d'être des processus simples. Même si l'on ne considère que le cas du système *ferreux-ferrique* (les deux autres cas représentent une superposition d'au moins deux réactions électrochimiques) :



$$Fe^{+3}(H_2O)_m + \theta \leftrightarrows Fe^{+2}(H_2O)_n + (m - n)H_2O,$$

on voit que l'association d'un électron à l'ion ferrique est accompagnée d'une déshydratation partielle de celui-ci. L'énergie d'activation du processus global est donc composée de l'énergie nécessaire au passage de l'électron de l'électrode à l'ion et de l'énergie d'hydratation. La dernière ne dépend que de l'état d'hydratation des deux formes actives Fe^{+3} et Fe^{+2}, mais la première doit être nécessairement influencée par la présence des corps étrangers (poisons catalytiques) adsorbés. Or, les données expérimentales montrent que l'état de surface de l'électrode de platine varie avec la température. Il est donc tout à fait normal dans ces conditions que la loi d'ARRHÉNIUS ne s'applique aux électrodes d'oxydo-réduction étudiées que dans un domaine très restreint de température.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. Lewartowicz. — *J. Chimie Physique* (1952), **49**, p. 558.
(2) R. Audubert. — *J. Chimie Physique* (1924), **21**, p. 351 ; *J. Physique Radium* (1942), **3**, 8e série, p. 81 ; *Discuss. Faraday Soc.* (1947), **1**, p. 72.
(3) E. Lewartowicz. — *J. Chimie Physique* (1952), **49**, p. 564.
(4) R. Audubert. — *J. Chimie Physique* (1952), **49**, p. C 106.
(5) R. Rosenthal, A. E. Lorch et L. P. Hammett. — *Journ. Amer. Chem. Soc.* (1937), **59**, p. 1795.
(6) S. Glasstone. — *Introduction to Electrochemistry*, New-York, 1942, p. 460-461.
(7) H. Gerischer. — *Zeit. Elecktrochem.* (1950), **54**, p. 362.
(8) K. J. Vetter. — *Zeit. physik. Chem.* (1950), **194**, p. 284.
(9) M. Bonnemay et A. Hamelin. — *Compt. Rend.* (1946), **222**, p. 176.
(10) L. Michaelis. — *Chem. Rev.* (1935), **16**, p. 243, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* (1939), **7**, p. 33.
(11) J. N. Agar. — *Discuss. Faraday Soc.* (1947), **1**, p. 81.

ÉTUDE DES DISPERSIONS DIAMAGNÉTIQUES

par A. PACAULT (*)
(Faculté des Sciences de Bordeaux)

Manuscrit reçu le 12-5-52

SOMMAIRE

On montre que le diamagnétisme d'une dispersion de particules est fonction de leur masse, de leur anisotropie, de la température et du champ magnétique. L'étude théorique est suivie de la discussion de résultats expérimentaux. Cette méthode doit permettre d'atteindre les dimensions réelles des particules.

INTRODUCTION

On se propose de calculer la susceptibilité diamagnétique moyenne des particules d'une dispersion en fonction de leur masse et de leur température lorsqu'elles sont soumises à l'action d'un champ magnétique.

On suppose :

1° que la polarisation électrique des particules et leur état superficiel — adsorption des molécules du milieu — ne sont pas modifiés par le champ magnétique ;

2° que les particules colloïdales obéissent à la loi des gaz parfaits ;

3° qu'elles ont une structure organisée qui permet de définir des susceptibilités sur trois axes déterminés ;

4° qu'elles n'interréagissent pas ;

5° que le liquide, l'eau le plus souvent, dans lequel elles sont en suspension n'intervient à aucun point de vue (la viscosité du milieu devrait intervenir dans l'établissement du régime permanent, mais nous ne considérons que ce dernier).

6° que leur répartition est donnée par l'équation de MAXWELL-BOLTZMANN.

ENERGIE D'UNE PARTICULE SOUMISE A UN CHAMP MAGNÉTIQUE

Considérons une particule de masse m dont on néglige l'anisotropie de forme — la particule est donc supposée sphérique — pour ne considérer que l'anisotropie structurale, c'est-à-dire celle qui résulte de l'organisation régulière des atomes ou des molécules qui constituent cette particule. Sur trois axes trirectangulaires arbitraires O X Y Z liés à la particule, on peut définir ses trois susceptibilités diamagnétiques spécifiques χ_1, χ_2, χ_3. Elles forment un tenseur du 2e ordre et la susceptibilité magnétique x_H sur un axe quelconque, choisi par exemple parallèle à la direction du champ magnétique H, d'ailleurs responsable du moment induit, est :

$$\chi_H = \chi_1 \alpha^2 + \chi_2 \beta^2 + \chi_3 \gamma^2$$

α, β, γ étant les cosinus directeurs de O X Y Z avec la direction du champ OH ($\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1$).

Le moment magnétique induit d'une particule de masse m est :

$$\mu_H = m\, \chi_H\, H$$

et l'énergie potentielle de cette particule dans le champ magnétique H est :

$$W = -\tfrac{1}{2} \mu_H H = -\tfrac{1}{2} m H^2 (\chi_1 \alpha^2 + \chi_2 \beta^2 + \chi_3 \gamma^2)$$

Si la particule est isotrope :

$$W = -\tfrac{1}{2} m \overline{\chi} H^2$$

$$\overline{\chi} = \chi_1 = \chi_2 = \chi_3$$

ENERGIE CINÉTIQUE D'AGITATION THERMIQUE D'UNE PARTICULE

Si on admet que la loi des gaz parfaits s'applique à l'ensemble de particules en mouvement désordonné et soumis à la seule agitation thermique, son énergie cinétique est $3/2\, kT$. k = c^{te} de BOLTZMANN.

(*) Nous remercions tout particulièrement MM. les Professeurs DUFRESNOY et PISOT pour leur collaboration mathématique à ce mémoire et MM. les Professeurs PASCAL, BAUER et FOEX qui, l'ayant lu avant sa publication, nous ont fait quelques intéressantes remarques dont nous avons tenu compte.

RÉPARTITION STATISTIQUE DES PARTICULES SOUMISES A L'AGITATION THERMIQUE ET AU CHAMP MAGNÉTIQUE

Le nombre de particules dn qui ont l'énergie magnétique W est donné par l'expression :

$$dn = K.\, e^{-\frac{W}{kT}}\, d\omega \quad d\omega = \text{angle solide, } K = c^{te}.$$

Or, comme l'énergie magnétique est fonction de l'orientation de la particule, dn représente le nombre de particules ayant une orientation définie par α, β, γ et qui ont, par conséquent, la susceptibilité magnétique :

$$\chi_H = \chi_1\,\alpha^2 + \chi_2\,\beta^2 + \chi_3\,\gamma^2$$

La susceptibilité magnétique moyenne $\bar{\chi}_c$ de cet ensemble de particules est donc :

$$\chi_c = \frac{\int \chi_H\, dn}{\int dn}$$

$$\bar{\chi}_c = \frac{\iint (\chi_1\,\alpha^2 + \chi_2\,\beta^2 + \chi_3\,\gamma^2)\, e^{\lambda(\chi_1\alpha^2+\chi_2\beta^2+\chi_3\gamma^2)}\, d\sigma}{\iint e^{\lambda(\chi_1\,\alpha^2 + \chi_2\,\beta^2 + \chi_3\,\lambda^2)}\, d\sigma}$$

en posant $\lambda = \frac{m\,H^2}{2\,kT}$, les intégrales étant étendues à la sphère $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1$, $d\sigma$ étant l'élément d'aire de cette sphère ($d\sigma = d\omega$); χ_1, χ_2, χ_3 sont constantes et on suppose : $\chi_1 \leq \chi_2 \leq \chi_3$.

Etudier la susceptibilité de la particule en fonction de sa masse et de la température revient à étudier la fonction $\bar{\chi}_c$ (λ).

ETUDE DE LA FONCTION $\bar{\chi}_c$ (λ)

A) *Allure de cette fonction*: $\bar{\chi}_c(\lambda) = \frac{\iint \chi_H\, e^{\lambda\chi_H}\, d\sigma}{\iint e^{\lambda\chi_H}\, d\sigma}$

1° La fonction $\bar{\chi}$ (λ) *est constamment croissante, car :*

$$\frac{d\bar{\chi}_c}{d\lambda} = \frac{1}{\left[\iint e^{\lambda\chi_H}\, d\sigma\right]^2} \left[\iint e^{\lambda\chi_H}\, d\sigma . \iint \chi_H^2\, e^{\lambda\chi_H}\, d\sigma - \left[\iint \chi_H\, e^{\lambda\chi_H}\, d\sigma\right]^2 \right]$$

$\frac{d\bar{\chi}_c}{d\lambda}$ est toujours positive en vertu de l'inégalité de SCHWARTZ :

$$(\int f g)^2 \leq \int f^2 . \int g^2 \quad \text{Ici} \quad f = \chi_H . e^{\frac{\lambda}{2}\chi_H} \quad g = e^{\frac{\lambda}{2}\chi_H}$$

2° *Lorsque* $\lambda \to 0$:

$$\bar{\chi}_c(0) = \frac{\iint \chi_H\, d\sigma}{\iint d\sigma} = \frac{\chi_1 + \chi_2 + \chi_3}{3}$$

car :

$$\iint \alpha^2\, d\sigma = \iint \beta^2\, d\sigma = \iint \gamma^2\, d\sigma = \frac{1}{3}$$

$$\iint (\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2)\, d\sigma = \frac{1}{3} \iint d\sigma$$

La susceptibilité moyenne $\bar{\chi}_c$ est la moyenne arithmétique des susceptibilités ce qui revient à dire que l'action du champ est négligeable comparée à l'agitation thermique.

A un ordre d'approximation supérieure, pour des valeurs de λ assez petites, on peut développer la fonction : $\bar{\chi}_c$ (λ) :

$$\bar{\chi}_c(\lambda) = \frac{\chi_1 + \chi_2 + \chi_3}{3} + \frac{4\,\lambda}{45}.$$
$$(\chi_1^2 + \chi_2^2 + \chi_3^2 - \chi_1\,\chi_2 - \chi_1\,\chi_3 - \chi_3\,\chi_2) + \ldots$$

3° *Lorsque* $\lambda \to \infty$ (cas des particules de grande masse).

$\bar{\chi}_c(\infty) \to \chi_3$, car $\bar{\chi}$ (λ) est une moyenne pondérée de $\chi_1\,\alpha^2 + \chi_2\,\beta^2 + \chi_3\,\gamma^2$ et lorsque $\lambda \to \infty$, la partie prépondérante correspond au voisinage des points de la sphère où $\chi_1\,\alpha^2 + \chi_2\,\beta^2 + \chi_3\,\gamma^2$ est maximum et vaut donc χ_3. Ceci revient à dire que l'effet du champ est très supérieur à celui de l'agitation thermique et qu'en conséquence presque toutes les particules ont leur axe de plus grande susceptibilité magnétique dirigé suivant l'axe du champ.

B) *Intégration de la fonction.*

Elle n'est facile que si on admet en première approximation que l'ellipsoïde des susceptibilités magnétiques est de révolution, soit allongé $[\chi_1 = \chi_2] < \chi_3$, soit aplati $\chi_1 < [\chi_2 = \chi_3]$.

Dans ces cas particuliers, l'intégration de la fonction est immédiate si on admet que λ est assez petit pour qu'on puisse limiter la fonction aux deux premiers termes de son développement en série — ce qui est légitime dans le cas des molécules. Cette

étude a été faite par LANGEVIN [1] et lui a permis de rendre compte théoriquement des effets KERR et COTTON-MOUTON. Elle fut plus tard reprise par BORN [2].

Lorsque les particules ont une masse très supérieure à celle des molécules — cas des particules colloïdales — les valeurs de λ sont environ 10^{12} fois plus grandes que dans le cas des molécules, où elles sont de l'ordre de 10^{-2}.

L'approximation légitime faite par LANGEVIN est alors insuffisante et l'étude complète de la fonction s'impose.

Cas où l'ellipsoïde des susceptibilités est aplati $\chi_1 < \chi_3 = \chi_3$.

$$\bar{\chi}_c(\lambda) = \frac{\iint [\chi_3 + (\chi_1 - \chi_3)\alpha^2]\, e^{\lambda[\chi_3 + (\chi_1 - \chi_3)\alpha^2]}\, d\sigma}{\iint e^{\lambda[\chi_3 + (\chi_1 - \chi_3)\alpha^2]}\, d\sigma}$$

$$\bar{\chi}_c = \chi_3 + \frac{\iint (\chi_1 - \chi_3)\alpha^2\, e^{\lambda(\chi_1 - \chi_3)\alpha^2}\, d\sigma}{\iint e^{\lambda(\chi_1 - \chi_3)\alpha^2}\, d\sigma}$$

$$\bar{\chi}_c = \chi_3 + \frac{I'(\lambda)}{I(\lambda)} \quad \text{avec } I(\lambda) = \iint e^{\lambda(\chi_1 - \chi_3)\alpha^2}\, d\sigma$$

$$I(\lambda) = 2\pi \int_{-1}^{+1} e^{(\chi_1 - \chi_3)\alpha^2}\, d\alpha = 4\pi \int_0^1 e^{\lambda(\chi_1 - \chi_3)\alpha^2}\, d\alpha$$

$$I(\lambda) = \frac{4\pi}{\sqrt{2\lambda(\chi_3 - \chi_1)}} \int_0^{\sqrt{2\lambda(\chi_3 - \chi_1)}} e^{-\frac{t^2}{2}}\, dt$$

avec $t = \alpha\sqrt{2\lambda(\chi_3 - \chi_1)}$

Posons : $\sqrt{2\lambda(\chi_3 - \chi_1)} = u$

$$I(\lambda) = \frac{4\pi}{u} \int_0^u e^{-\frac{t^2}{2}}\, dt \quad \text{avec } t = \alpha u$$

Or, la fonction $\theta(u) = \int_0^u e^{-\frac{t^2}{2}}\, dt$

est la fonction de GAUSS qui est mise en table :

$$I(\lambda) = \frac{4\pi}{u}\, \theta(u)$$

d'où
$$\frac{I'(\lambda)}{I(\lambda)} = -\frac{1}{2\lambda} + \frac{e^{-\lambda(\chi_3 - \chi_1)}}{\theta\left(\sqrt{2\lambda(\chi_3 - \chi_1)}\right)} \cdot \frac{\sqrt{\chi_3 - \chi_1}}{\sqrt{2\lambda}}$$

d'où

$$\bar{\chi}_c = \chi_3 - \frac{1}{2\lambda}\left[1 - \frac{e^{-(\chi_3 - \chi_1)\lambda}\sqrt{2\lambda(\chi_3 - \chi_1)}}{\theta\left(\sqrt{2\lambda(\chi_3 - \chi_1)}\right)}\right]$$

$$\bar{\chi}_c = \chi_3 - \frac{1}{2\lambda}\,\varphi(u) \quad \text{avec } \varphi(u) = 1 - \frac{e^{-\frac{u^2}{2}} \cdot u}{\theta(u)}$$

Exprimons $\bar{\chi}$ en fonction de *u* seulement :

$$\bar{\chi}_c = \chi_3 - (\chi_3 - \chi_1)\,\frac{\varphi(u)}{u^2}$$

$$\boxed{\chi_c = \chi_3 - \Delta\chi\,\frac{\varphi(u)}{u^2}}$$

avec $\Delta\chi = \chi_3 - \chi_1$, souvent appelée anisotropie magnétique.

Cas où l'ellipsoïde des susceptibilités est allongé $\chi_1 = \chi_2 < \chi_3$.

Un calcul absolument analogue au précédent conduit à :

$$\bar{\chi}_c = \chi_1 - \Delta\chi\,\frac{\eta(u)}{u^e} \quad \text{ou} \quad \boxed{\chi_c = \chi_3 - \Delta\chi\,\frac{\psi(u)}{u^2}}$$

$$\text{avec } \frac{\Psi(u)}{u^2} = 1 + \eta\,\frac{(u)}{u^2}$$

$$\eta(u) = 1 - \frac{e^{\frac{u^2}{2}} \cdot u}{\theta^*(u)} \quad \text{avec } \theta^*(u) = \int_0^u e^{\frac{t^2}{2}}\, dt$$

Cette dernière fonction n'est pas mise en table.

La susceptibilité magnétique moyenne $\bar{\chi}_c$ d'un ensemble de particules est donc calculée.

Il reste à comparer la signification de cette valeur théorique $\bar{\chi}_c$ à celle de la susceptibilité moyenne mesurée $\bar{\chi}$ et à en donner une expression numérique.

Remarque.

On peut vérifier que les équations précédentes réduites aux deux premiers termes de leur développement en série sont identiques à celles données par LANGEVIN (œuvre scientifique C.N.R.S., p. 376). Dans l'équation de LANGEVIN, la masse de la molécule remplace naturellement la masse de la particule m.

COMPARAISON ENTRE LA SUSCEPTIBILITÉ MOYENNE CALCULÉE $\bar{\chi}_c$ ET LA SUSCEPTIBILITÉ MOYENNE MESURÉE $\bar{\chi}$

La susceptibilité calculée $\bar{\chi}_c$ dépend du champ magnétique dans lequel on fait la mesure puisque l'orientation des particules en dépend et que celle-ci conditionne la valeur de $\bar{\chi}$. $\bar{\chi}_c$ est d'ailleurs fonction de u, lui-même fonction de H.

Or, toutes les méthodes de mesure impliquent que la substance soit placée dans un champ ayant un fort gradient pour être soumise à une force

$$F = \frac{1}{2} \int_0^{H_0} \bar{\chi}_c \cdot \frac{\partial(H^2)}{\partial x} \partial q$$ que l'on mesure (dq : masse de la substance ; x = direction du déplacement ; H_0 : champ magnétique maximum).

a) *Si, à la limite, $\bar{\chi}_c$ est indépendant du champ — cas des molécules* — l'équation précédente devient :

$$F = \frac{\bar{\chi}_c}{2} \int_0^{H_0} \frac{\partial (H^2)}{\partial x} dq$$

et la mesure de la force conduit à la détermination de la susceptibilité mesurée $\bar{\chi}_c = \bar{\chi}$:

$$\bar{\chi} = \frac{2 F}{\int_0^{H_0} \frac{\partial (H^2)}{\partial x} dq}$$

α) *Dans la méthode de* GOUY (*), par exemple, où il est admis que la répartition de la substance dans le tube de mesure est homogène.

On a : $dq = \rho S \, d x$ (ρ : masse spécifique de la substance ; S : section droite de la substance épousant la forme cylindrique du tube de mesure).

$$\chi = \frac{2 F}{\rho S H_0^2}$$

β) *Dans la méthode de* FARADAY, *on fait en sorte que* : $\frac{\partial (H_2)}{\partial x} = C^{te} = A$ pour $H = H_0$. Au point x, tel que $\frac{\partial (H^2)}{\partial x} = A$, il y a une masse q_0 de substance.

En pratique, on fait en sorte que toute la substance y soit concentrée, c'est-à-dire que q_0 représente la masse totale de la substance q. Dans ces conditions :

$$\chi = \frac{2 F}{A q_0} = \frac{2 F}{A q}$$

b) Si $\bar{\chi}_c$ est fonction du champ magnétique — cas des grosses particules — il faut écrire :

$$F = \frac{1}{2} \int_0^{H_0} \bar{\chi}_c \frac{\partial (H^2)}{\partial x} dq \text{ avec } \bar{\chi}_c = \chi_3 - \Delta\chi \frac{\varphi (u)}{u^2}$$

avec :

$$F = \frac{1}{2} \chi_3 \int_0^{H_0} \frac{\partial (H^2)}{\partial x} dq -$$

$$\frac{1}{2} \Delta \chi \int_0^{H_0} \frac{\varphi (u)}{u^2} \frac{\partial (H^2)}{\partial x} dq$$

avec :

$$u^2 = 2 \lambda \Delta \chi = m \frac{H^2}{kT} \Delta \chi$$

α) *Dans la méthode de* GOUY :

$$F = \frac{1}{2} \rho S \int_0^{H_0} \bar{\chi}_c \, d (H^2)$$

posons $H^2 = B u^2$ $H_0^2 = B u_0^2$ $B = c^{te}$.

D'où :

$$F = \frac{1}{2} \rho S \chi_3 H_0^2 - \frac{1}{2} \Delta \chi \frac{H_0^2 \rho S}{u_0^2} \int_0^{u_0} \frac{\varphi (u)}{u^2} d (u^2)$$

(*) La substance étant soumise à un gradient de champ les particules les plus diamagnétiques doivent se diriger vers les régions de champ faible en chassant les particules les moins diamagnétiques — Il semble donc érroné de considérer dans ces conditions que ρ est constant.

Cependant le calcul montre que pour les particules étudiées ici (diamètre de l'ordre à 1 μ) la force magnétique qui produirait cette hétérogénéité est beaucoup plus petite que la pesanteur que l'on sait être inefficace devant l'agitation thermique.

d'où, en divisant la force par $\frac{1}{2}\rho \cdot S H^2$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \overline{\chi} = \chi_3 - \dfrac{\Delta \chi}{u_0^2} \displaystyle\int_0^{u_0} \frac{\varphi(u)}{u^2}\, d(u)^2 \\ \text{à comparer à } \overline{\chi}_e = \chi_3 - \Delta \chi \dfrac{\varphi(u)}{u^2} \end{array} \right.$$

Les valeurs de $\overline{\chi}_e$ précédemment calculées doivent donc être remplacées pour pouvoir être comparées aux susceptibilités expérimentales par :

$$\overline{\chi} = \chi_3 - \Delta \chi \left[\overline{\frac{\varphi(u)}{u^2}} \right]$$

c'est-à-dire $\dfrac{\varphi(u)}{u^2}$ doit être remplacé par :

sa valeur moyenne

$$\left[\overline{\frac{\varphi(u)}{u^2}} \right] = \frac{1}{u_0^2} \int_0^{u_0} \frac{\varphi(u)}{u^2}\, d(u_2).$$

α) *Dans la méthode de* Faraday.

$$\frac{\partial (H^2)}{\partial x} = C^{te} = A \text{ pour } H = H_0$$

$$\text{On a donc : } \int_0^{H_0} \frac{\partial (H^2)}{\partial x}\, dq = Aq.$$

En remplaçant $\overline{\chi}_e$ par sa valeur théorique

$$\overline{\chi}_e = \chi_3 - \Delta \chi \frac{\varphi(u)}{u^2}$$

dans l'expression de la force :

$$F = \frac{1}{2} \int_0^{H_0} \overline{\chi}_e \frac{\partial (H^2)}{\partial x}\, dq.$$

$$\text{On a : } F = \frac{1}{2} \chi_3 Aq - \frac{1}{2} \Delta \chi A \int_0^{H_0} \frac{\varphi(u)}{u^2}\, dq.$$

$$\text{Or, } u^2 = \frac{m H^2}{kT} \Delta \chi$$

Posons donc : $m = C\, u^2$ et $m_0 = C\, u_0^2$, on a $q = c\, N\, m$ si N est le nombre total de particules.

D'où :

$$F = \frac{1}{2} \chi_3 A q - \frac{1}{2} \Delta \chi A\, u_0^2 q \int_0^{u_0} \frac{\varphi(u)}{u^2}\, \partial(u^2)$$

d'où en divisant par $A\, q$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \overline{\chi} = \chi_3 - \dfrac{\Delta \chi}{u^2} \displaystyle\int_0^{u_0} \frac{\varphi(u)}{u^2}\, \partial(u^2) = \chi_3 - \Delta \chi \left[\overline{\frac{\varphi(u)}{u^2}} \right] \\ \text{à comparer à } \overline{\chi}_e = \chi_3 - \Delta \chi \dfrac{\varphi(u)}{u^2} \end{array} \right.$$

On trouve donc une expression analogue à celle trouvée dans le cas de la méthode de Gouy.

La susceptibilité expérimentale est donc donnée par :

$$\boxed{\overline{\chi} = \chi_3 - \Delta \chi \left[\overline{\frac{\varphi(u)}{u^2}} \right]}$$

Cette relation est absolument générale et indépendante du procédé de mesure.

Remarque.

Un calcul analogue conduit naturellement au même résultat lorsqu'on considère la fonction $\psi(u)$.

Étude numérique de la fonction $\overline{\chi}$ (λ)

L'intégration de la fonction première a conduit aux résultats suivants qui expriment la susceptibilité moyenne $\overline{\chi}$ d'un ensemble de particules en fonction d'une seule variable.

$$\left\{ \begin{array}{ll} \overline{\chi} = \chi_3 - \Delta \chi \left[\overline{\dfrac{\varphi(u)}{u^2}} \right] & \text{pour un ellipsoïde aplati.} \\ \overline{\chi} = \chi_3 - \Delta \chi \left[\overline{\dfrac{\psi(u)}{u^2}} \right] & \text{pour un ellipsoïde allongé.} \end{array} \right.$$

$$\text{avec : } \varphi(u) = 1 - \frac{e^{-\frac{2}{u^2}} \cdot u}{\int_0^u e^{-\frac{t^2}{2}}\, dt}$$

$$\psi(u) = u^2 + 1 - \frac{e^{\frac{u^2}{2}} \cdot u}{\int_0^u e^{\frac{t^2}{2}}\, dt}$$

$$u^2 = \frac{m H^2}{kT} \Delta \chi.$$

On constate donc que la susceptibilité moyenne d'un ensemble de particules est fonction du champ dans lequel on fait la mesure, de la température, de leur anisotropie et de leur masse, c'est-à-dire finalement de leurs dimensions.

Remarque sur la dimension de u.

H est homogène à $L^{-1} I$; kT est homogène à $L^2 MT^{-2}$; χ est homogène à $L^4 T^{-2} I^{-2}$ (dans le système d'équations aux dimensions : L = longueur, M = masse, T = temps, I = intensité de courant).

D'où u^2 homogène à $\dfrac{M : L^{-2} I^2 L^4 T^{-2} I^{-2}}{L^2 MT^{-2}} = 1.$

u est homogène à un nombre.

VALEURS NUMÉRIQUES DE LA FONCTION

$$\varphi(u) = 1 - \frac{e^{-\frac{u^2}{2}} \cdot u}{\int_0^u e^{-\frac{t^2}{2}} dt}$$

Suivant les valeurs de u, il suffit de prendre des développements en série convenablement limités ou d'utiliser les tables de la fonction θ (u).

1) *Pour* $u < 0{,}5$.

$$\varphi(u) = \frac{u^2}{3} - \frac{2\,u^4}{45} \text{ à } 10^{-3} \text{ près}$$

$$\frac{\varphi(u)}{u^2} = \frac{1}{3} - \frac{2\,u^2}{45}$$

$$\left[\overline{\frac{\varphi(u)}{u^2}}\right] = \frac{1}{u^2}\int_0^u \frac{\varphi(u)}{u^2}\, d\,(u^2) =$$

$$\frac{1}{u^2}\int_0^u \left[\frac{1}{3} - \frac{2\,u^2}{45}\right] d\,(u^2)$$

$$\left[\overline{\frac{\varphi(u)}{u^2}}\right] = \frac{1}{3} - \frac{u^2}{45}$$

2) Pour $0{,}5 < u < 4$.

On a calculé numériquement $\varphi(u)$ et l'expression $\left[\overline{\dfrac{\varphi(u)}{u^2}}\right]$ a été évaluée graphiquement à partir de la courbe $\dfrac{\varphi(u)}{u^2}$.

3) *Pour* $u > 4$.

$$\varphi(u) = 1 \text{ à } 10^{-3} \text{ près}$$

$$\frac{\varphi(u)}{u^2} = \frac{1}{u^2}$$

$$\left[\overline{\frac{\varphi(u)}{u^2}}\right] = \frac{1}{u^2}\int_0^u \varphi(u)\, d\,\frac{(u^2)}{u^2} =$$

$$\frac{1}{u^2}\int_0^4 \frac{\varphi(u)}{u^2}\, d\,(u^2) + \frac{1}{u^2}\int_4^u \frac{d(u^2)}{u^2}$$

$$\left[\overline{\frac{\varphi(u)}{u^2}}\right] = \frac{1}{u^2}\int_0^4 \frac{\varphi(u)}{u^2}\, d\,(u_2) + \frac{1}{u^2}\, L\, \frac{u^2}{16}$$

Le tableau I réunit les valeurs numériques de ces fonctions.

VALEURS NUMÉRIQUES DE LA FONCTION

$$\psi(u) = u^2 + 1 - \frac{e^{\frac{u^2}{2}} \cdot u}{\int_0^u e^{\frac{t^2}{2}} dt}$$

Nous avons posé :

$$\frac{\psi(u)}{u^2} = 1 + \frac{\eta(u)}{u^2} \text{ avec}$$

$$\frac{\eta(u)}{u^2} = \frac{1}{u^2}\left(1 - \frac{e^{\frac{u^2}{2}} \cdot u}{\int_0^u e^{\frac{t^2}{2}} dt}\right)$$

Posons : $H(u) = -\dfrac{\eta(u)}{u^2} = \dfrac{1}{u^2}\left[\dfrac{e^{\frac{u^2}{2}}\, u}{\int_0^u e^{\frac{t^2}{2}} dt} - 1\right]$

Dans ces conditions : $\dfrac{\psi(u)}{u^2} = 1 - H(u).$

Cette fonction est moins facile à calculer que la précédente. On peut cependant la calculer en cherchant une série convergente.

Posons : $u^2 = 2\,v$ et

$$\omega(v) = \frac{1}{u}\int_0^u e^{\frac{t^2}{2}} dt = \frac{1}{\sqrt{2\,v}}\int_0^{\sqrt{2\,v}} e^{\frac{t^2}{2}} dt$$

$$\omega(v) = 1 + \frac{1}{3}\,\frac{v}{1!} + \ldots + \frac{1}{2n+1}\,\frac{v^n}{n!}$$

TABLEAU I

u	$u^{2/3}$	u^2	$\varphi(u)$	$\frac{\varphi(u)}{u^2}$	$\overline{\left[\frac{\varphi(u)}{u^2}\right]}$	$-\frac{\eta(u)}{u^2} =$ $G(v) = H(u)$	$-\overline{\left[\frac{\eta(u)}{u^2}\right]} =$ $\overline{G}(v) = \overline{H}(u)$	$\overline{\left[\frac{\psi(u)}{u^2}\right]}$ $1 - \overline{H}(u)$
0	0	0	0	0,33333	0,33333	0,33333	0,33333	0,66666
0,1	0,21	0,01	0,0033	0,3333	0,3331	0,33377	0,33355	0,66645
0,2	0,34	0,04	0,0133	0,3315	0,3324	0,33513	0,33423	0,66577
0,3	0,45	0,09	0,0296	0,3293	0,3313	0,337	0,335	0,665
0,4	0,54	0,16	0,0521	0,325	0,3298	0,340	0,336	0,664
0,5	0,63	0,25	0,0803	0,320	0,3223	0,344	0,338	0,662
1	1	1	0,290	0,290	0,300	0,3798	0,356	6,644
1,5	1,31	2,25	0,552	0,245	0,260			
2	1,59	4	0,772	0,192	0,208	0,5313	0,4302	0,5698
2,5	1,84	6,25	0,912	0,146	0,156			
3	2,08	9	0,9732	0,108	0,116	0,737	0,549	0,451
4	2,52	16	0,9989	0,062	0,066	0,8640	0,662	0,338
5	2,92	25	1	0,040	0,060			
6	3,30	36	1	0,027	0,052	0,9427	0,8082	0,1918
7	3,66	49	1	0,020	0,044			
8	4	64	1	0,016	0,038	0,9682	0,8706	0,1294
9	4,32	81	1	0,012	0,032			
10	4,64	100	1	0,010	0,029	0,9798	0,9081	0,0919
20	7,37	400	1	0,002	0,011	0,9949	0,975	0,025
30	9,65	900	1	0,001	0,006	0,9978	0,985	0,015
100	24,66	10000	1	0,0001	0,0004	0,9998	0,998	0,002

$\omega(v)$ est une série convergente pour toute valeur de v.

Posons $G(v) = H(u) = H(\sqrt{2v})$.

on aura : $\overline{G}(v) = \overline{H}(\sqrt{2v})$ avec

$$\overline{H}(u) = \frac{1}{u^2}\int_0^u H(u)\,d(u^2).$$

Dans ces conditions :

$$G(v) = \frac{1}{2v}\left[\frac{e^v\sqrt{2v}}{\int_0^{\sqrt{2v}} e^{\frac{t^2}{2}}\,dt} - 1\right] = \boxed{\frac{1}{2v}\left[\frac{e^v}{\omega(v)} - 1\right] = G(v)}$$

puisque $\omega(v) = \frac{1}{\sqrt{2v}}\int_0^{\sqrt{2v}} e^{\frac{t^2}{2}}\,dt,$

on peut calculer : $\omega'(v) = -\frac{\omega(v)}{2v} + \frac{1}{\sqrt{2v}}\frac{e^v}{\sqrt{2v}} = \frac{1}{2v}\left[e^v - \omega(v)\right]$

d'où : $\frac{\omega'(v)}{\omega(v)}\left[\frac{e^v}{\omega(v)} - 1\right] = G(v)$

avec $G(v) = \frac{\omega'(v)}{\omega(v)}$ on a donc $\boxed{\overline{G}'(v) = \frac{1}{v}L\,\omega(v)}$

POUR $v < 0,5$

On a :

$$G(v) = \frac{1}{3} + \frac{4}{15}v + \frac{8 - \theta(v)v^2}{945} \quad \text{avec } 0 \leq \theta(v) < 0,5 \text{ et } \lim_{v \to 0} \theta(v) = 0$$

$$\overline{G}(v) = \frac{1}{3} + \frac{2}{45}v + \frac{8 - \overline{\theta}(v)}{2835}v^2 \quad \text{avec } 0 \leq \overline{\theta}(v) < 0,5 \text{ et } \lim_{v \to 0} \overline{\theta}(v) = 0$$

Pour $v > 10$.

On a :

$$G(v) = \frac{1}{1} - \frac{1}{v} - \frac{1}{2}\frac{1}{v^2} - \frac{5}{4}\frac{1}{v^3} - \left[\frac{37}{8} + \eta(v)\right]\frac{1}{v^4} \quad \text{avec } 0 \leq \eta(v) < 32 \text{ et } \lim_{v \to \infty} \eta(v) = 0$$

$$\overline{G}(v) = 1 - \frac{L(2v) - 0,0011}{v} + \frac{1}{2}\frac{1}{v^2} + \frac{5}{8}\frac{1}{v^3} + \left(\frac{37}{24} + \eta(v)\right)\frac{1}{v^4} \quad \text{avec } 0 \leq \overline{\eta}(v) < 8 \text{ et } \lim_{v \to \infty} \eta(v) = 0$$

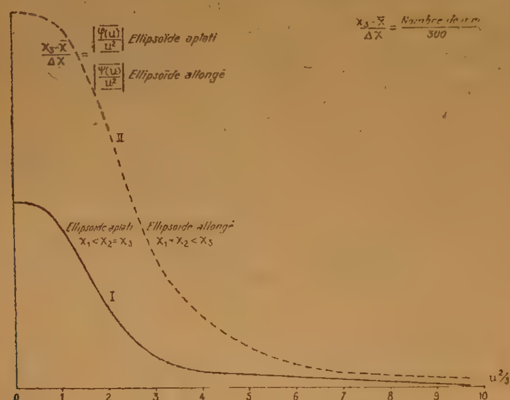
Pour les autres valeurs de v, l'étude de la série précédente conduit aux valeurs numériques réunies dans le tableau I. Le tableau II donne une série de valeurs plus resserrées de $G(v) = H(u)$ pour $1 < u < 4{,}47$, c'est-à-dire $0{,}5 < v < 10$.

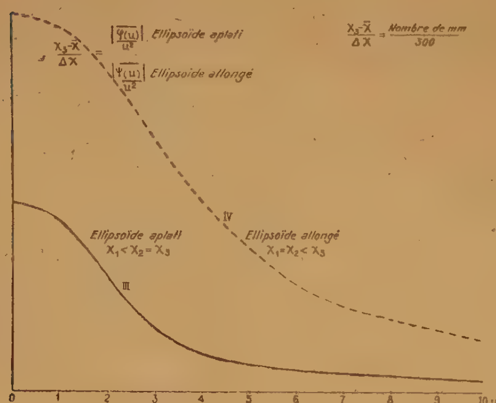
TABLEAU II

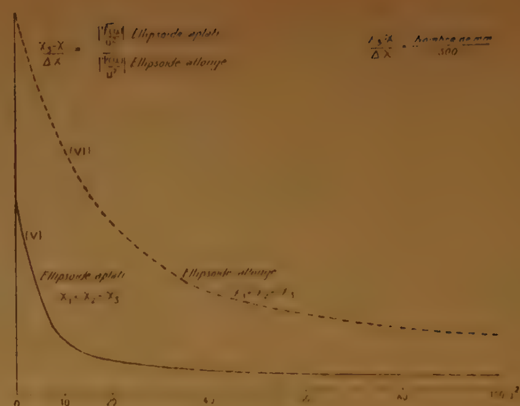
$v = \frac{u^2}{2}$	$G(v)$	$\bar{G}(v)$	$v = \frac{u^2}{2}$	$G(v)$	$\bar{G}(v)$
0,5	0,3798	0,3563	5,5	0,789	0,588
1	0,428	0,378	6	0,810	0,606
1,5	0,479	0,402	6,5	0,828	0,622
2	0,531	0,430	7	0,842	0,637
2,5	0,580	0,456	7,5	0,856	0,650
3	0,627	0,480	8	0,864	0,662
3,5	0,670	0,504	8,5	0,873	0,673
4	0,705	0,527	9	0,880	0,684
4,5	0,737	0,549	9,5	0,887	0,695
5	0,764	0,569	10	0,893	0,706

REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DE $\overline{\chi}$

Les courbes I, II, III et IV, V et VI représentent $\frac{\chi_3 - \overline{\chi}}{\Delta\chi}$ en fonction de $u^{2/3}$, u et u^2 pour des particules ayant la forme d'un ellipsoïde des susceptibilités allongé, ou d'un ellipsoïde des susceptibilités aplati.







DISCUSSION DES RÉSULTATS THÉORIQUES

Les courbes précédentes sont absolument générales et représentent en fonction d'une seule variable u la susceptibilité magnétique moyenne $\overline{\chi}$ d'une dispersion dont les particules ont l'anisotropie $\Delta\chi = \chi_3 - \chi_1$, sous la forme $\frac{\chi_3 - \overline{\chi}}{\Delta\chi} = f(u)$ avec $u^2 = \frac{m\,H^2}{k\,T}\,\Delta\chi$

Si on admet que les particules sont sphériques de diamètre D et de densité ρ, on a :

$$m = \frac{4}{3}\,\pi\,\rho\,\frac{D^3}{8}$$

$$\text{d'où : } u^2 = \Delta\chi\,.\,\frac{H^2}{kT}\,.\,\pi\,\rho\,\frac{D^3}{6}$$

On voit donc que pour une dispersion de nature connue ($\Delta\chi$ et ρ connus), u dépend du champ dans lequel on fait la mesure, de la température à laquelle la susceptibilité est mesurée et du diamètre D des particules de la dispersion.

A) *Système homodispersé à température constante.*

Dans ces conditions $u = A.H.$ avec $A^2 = \frac{\pi\rho D^3 \Delta\chi}{6\,k\,T}$

La susceptibilité moyenne de la dispersion dépend du champ qui crée le moment induit. Pour les champs faibles ($u \sim 0$) la susceptibilité $\overline{\chi} \rightarrow \frac{\chi_1 + \chi_2 + \chi_3}{3}$

Pour les champs forts : $\overline{\chi} \rightarrow \chi_3$.

L'observation des courbes III et IV montre que l'effet ne sera pratiquement sensible que pour

$$0 < A\,.\,H < 6$$

$$\text{c'est-à-dire } 0 < H < \frac{6}{A}$$

Pour des particules de densité : $\rho = 2$
d'anisotropie : $\Delta\chi = 0{,}2\ 10^{-6}$
de diamètre : $D = 100\ m\mu = 10^{-5}$ cm.
à la température : $T = 300°$ K.

$$0 < H < \frac{6}{0{,}7}\ 10^4 \text{ d'où } 0 < H < 85.000 \text{ gauss.}$$

La variation de $\frac{\chi_3 - \bar{\chi}}{\Delta\chi}$ sera de 15% environ lorsque le champ varie de 10.000 à 20.000 gauss. Pour des particules qui répondent aux caractéristiques précédentes, les champs usuels ($H \sim 20.000$ gauss) influent sur leur susceptibilité.

Les mesures devront donc être faites en s'assurant de la constance du champ. Le procédé qui, dans la méthode de Gouy consiste à faire la courbe des forces en fonction des champs pour choisir ensuite une valeur moyenne du rapport des forces sur la substance aux forces sur le corps de référence est donc à proscrire.

B) *Système homodispersé dans un champ magnétique constant.*

Dans ces conditions, $u^2 = \frac{B}{T}$ avec $B = \frac{\Delta\chi.\pi\rho.H^2D^3}{6\,k}$

L'observation des courbes V et VI montre que l'effet de la température ne sera pratiquement sensible que pour $0 < \frac{B}{T} < 50$.

Aux températures élevées ($u \to 0$) $\bar{\chi} \to \frac{\chi_1 + \chi_2 + \chi_3}{3}$

Aux basses températures ($u \to \infty$) $\bar{\chi} \to \chi_3$. Pour les mêmes particules que dans les cas précédents dans un champ de 20.000 gauss $B = 600$ et à température quelconque :

$$0 < \frac{B}{T} < 50 \qquad T > 12° \text{ K}$$

On remarquera que dans le domaine de température utilisable avec des dispersions aqueuses, c'est-à-dire entre 300 et 400° K environ, c'est-à-dire pour $1{,}5 < u^2 < 2$ la variation relative de $\frac{\chi_3 - \bar{\chi}}{\Delta\chi}$ est inférieure à 1 %.

Il n'est donc pas possible de mettre en évidence l'effet de la température et il n'est pas nécessaire de maintenir la température constante au cours des mesures.

Par contre $\frac{\chi_3 - \bar{\chi}}{\Delta\chi}$ varierait de 50 % si les mesures pouvaient être faites entre 30° et 300° K.

On remarquera que plus B devient petit — cas des molécules — plus il est impossible de mettre en évidence une variation quelconque.

C) *Système hétérodispersé dans un champ constant à température constante.*

Dans ces conditions

$$u^{2/3} = C.D. \text{ avec } C = \left[\frac{\Delta\chi\ H^2\ \pi\rho}{3\,k\,T}\right]^{1/3}$$

L'observation des courbes I et II montre que la susceptibilité magnétique sera fonction du diamètre si :

$$0 < u^{2/3} < 7 \qquad 0 < C.D. < 7$$

Pour les petites particules dont le cas limite est constitué par les molécules $\bar{\chi} = \frac{\chi_1 + \chi_2 + \chi_3}{3}$.

Pour les grosses particules $\bar{\chi} \to \chi_3$. Pour les particules précédentes de diamètre quelconque à 300 K et dans un champ de 20.000 gauss, on a $C = 1{,}25.10^5$:

$$0 < D < 5{,}6\ 10^{-5}$$

La variation ne sera plus sensible pour des particules de diamètre supérieur à 560 m-u.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

Analyse des travaux antérieurs

Les particules de masse importante les plus accessibles à l'expérience sont les particules colloïdales.

Le diamagnétisme de celles-ci, surtout étudié par l'école hindoue, est suivant les auteurs, fonction de leurs dimensions ou non ; la première tendance réunissant des travaux qui prouvent, soit que le diamagnétisme augmente lorsque la particule croît, soit le contraire.

L'ensemble de ces résultats est groupé dans les tableaux III et IV.

D'une manière générale, les dispersions étudiées dans ces tableaux sont obtenus par pulvérisation au mortier pendant un temps plus ou moins long. Est-on assuré que la matière de départ ne contient pas d'impuretés inclues ? Est-on certain de la définition même de cette matière ? Le graphite par exemple. Les auteurs (tableau IV) lavent les particules à l'acide chlorhydrique, ce qui le plus souvent ramène à sa valeur initiale la susceptibilité magnétique qui avait variée lors de la pulvérisation. Ce lavage, comme le broyage (Bradshaw (17)) ne laisse pas nécessairement inchangées les dimensions des particules.

TABLEAU III

Année	Auteurs	Substances étudiées	Si le diam. croît χ	diam. des part. en μ	Susceptibilité mesurée $-\chi\ 10^{-6}$	Observations
1929	RAMAN [3]					énoncé du problème.
1929	PARAMASIVAN [4]	graphite			particule 3,6 graphite 4,2	χ particule > χ graphite.
1930	VAIDYANATHAN [5]	graphite bismuth antimoine	↓			
1931	S. R. RAO [6]	bismuth antimoine graphite	↓	de 0,2 à 10	de 0,17 à 1,20 de 0,11 à 0,75 de 2,64 à 4,2	
1934	S. R. RAO [7]	étain	↓			lorsque la taille des part. décroît, l'étain de paramagnétique devient de plus en plus diamagnétique.
1935	S. R. RAO [8]	cuivre	↑	de 0,4 à 10	de 0,135 à 0,08	
1936	TAKATORI [9]	platine	↑	0,2 à 15	de — 0,78 à — 1,01	paramagnétique.
1936	SHIMIZU & TAKATORI [10]	quartz	↓	0,1 à 15	de 0,37 à 0,45	
1937	MATA PRASAD & DHARMATTI	sélénium	↓		de 0,09 à 0,34	toutes les précautions pour empêcher ou annuler l'oxydation sont prises. Une variation subsiste cependant.

TABLEAU IV

Année	Auteurs	
1930	BHATNAGAR [12]	met en doute les résultats de VAIDYANATHAN et pense que la variation de la susceptibilité magnétique observée sur certaine substance est due à la formation d'oxydes au cours de broyage du produit au mortier ou à l'absorption de gaz.
1931	MATHUR et VARMA [13]	vérifient ces hypothèses sur le bismuth.
1935	VARMA et GUPTA [14]	vérifient à nouveau les mêmes hypothèses sur le sélénium.
1936	LESSHEIM [15]	fait une étude critique et conclue comme BHATNAGAR bien qu'il reconnaisse qu'il peut exister parfois une variation de susceptibilité avec la grosseur du grain qu'il attribue alors à un changement de structure de la substance.
1937	DHARMATTI [16]	vérifie la constance de la susceptibilité sur le tellure.

L'ensemble de ces travaux qui reposent presque tous sur la même technique, laisse semble-t-il la question sans réponse définitive.

Travaux de Mlle Olga Tanaevsky (1952) [18]

Sur notre conseil, Mlle Olga Tanaevsky [19] a repris de façon différente l'étude expérimentale du magnétisme des dispersions colloïdales diamagnétiques.

On trouve, dans sa thèse, un ensemble important de résultats expérimentaux dont nous résumons l'essentiel nécessaire à la comparaison avec les résultats théoriques :

— les dispersions colloïdales suivantes ont été préparées par voie chimique ; le liquide intermicellaire étant l'eau : soufre, amidon, trisulfure d'arsenic, oxyde mercurique, oxyde stannique, argent, mercure, sulfure de zinc, sulfure de cadmium, sulfure d'argent ;

— leur susceptibilité magnétique a été mesurée par la méthode habituelle [19]. Elle est ramenée au gramme de substance en appliquant la loi d'additivité au mélange eau-particules colloïdales ;

— les dispersions ont été classées par ultrafiltration sur des membranes préparées par la méthode de Grabar [20] et dont la porosité fut déterminée par la méthode de Guérout (*) [21].

(*) *N. B.* On sait que cette méthode, comme toutes celles d'ailleurs qui se proposent la mesure d'une porosité est seulement capable de classer les membranes, mais non de donner une valeur absolue de la dimension des pores [21].

L'opération d'ultrafiltration a été faite sous pression d'azote pour éviter l'éventuelle oxydation superficielle des particules.

L'ultrafiltration a été conduite de manière à isoler des particules de diamètre Φ comprise entre deux porosités P repérées par un nombre exprimé en $m\mu$ et qu'on considère souvent comme le diamètre moyen des pores.

Le système hétérodisperse est ultrafiltré sur une membrane de porosité P_1 — le filtrat est alors ultrafiltré sur une membrane de porosité P_2 — le dépôt sur cette dernière membrane est peptisé et l'on considère que toutes les particules ainsi remises en suspension ont un diamètre Φ compris entre P_1 et P_2. En faisant successivement des opérations analogues, on isole des lots de particules dont les dimensions sont repérées par P et dont on mesure la susceptibilité.

Le tableau V réunit pour une dispersion donnée les valeurs de la porosité obtenue par la méthode de Guérout et les susceptibilités magnétiques spécifiques des dispersions ayant des dimensions telles qu'elles passent à travers la membrane de porosité P_1 et qu'elles restent sur la membrane de porosité P_2 exprimée en $m\mu$.

La susceptibilité magnétique χ_1 inscrite en face d'un nombre P indique que toutes les particules dont le diamètre est compris entre P_1 et P'_1, ($P'_1 > P_1$) ont la susceptibilité χ_1. P'_1 est la porosité inscrite sur la même ligne que χ'_1: susceptibilité immédiatement supérieure à χ_1 dans la colonne réservée à une substance donnée.

Tableau V

$P m\mu$	Susceptibilité — χ 10^6 de dispersion de									
	Soufre	Amidon de riz	As_2S_3	HgO	S_nO_2	Ag	Hg	ZnS	CdS	Ag_2S
3700			0,312	0,222	0,257	0,158	0,150			
2010	0,400			0,227	0,265		0,152	0,333		0,330
997	0,452	0,490	0,382	0,235	0,275	0,160	0,149	0,327	0,384	0,335
774						0,159		0,328	0,385	
744	0,460				0,274					0,333
664				0,238				0,334		
635										0,330
495	0,510	0,506	0,400	0,246	0,279	0,159		0,329	0,388	0,332
455				0,245		0,164			0,383	
395	0,536	0,515	0,415						0,385	
340			0,426			0,162				
180		0,530							0,386	
137	0,563									
12		0,562				0,160				
3						0,172				
solide	0,490	0,498	0,317 (Pascal)	0,236 (Pascal)	0,272 (Pascal)	(0,19)	0,165 (Bates)	0,331 (Pascal)	0,394	0,342 (Pascal)
en solution dans CS_2	0,510									

Ainsi pour le soufre, les particules du domaine 495-744 $m\mu$ ont une susceptibilité de 0,510.

Comparaison des résultats expérimentaux précédents avec la théorie

A) *L'anisotropie structurelle, cause de variation.*

Les recherches théoriques exposées dans la première partie de ce mémoire subordonnent initialement la variation de la susceptibilité magnétique d'une particule à son anisotropie structurelle.

Or, le tableau V réunit :

a) quatre composés = Ag, ZnS, CdS, Ag_2S, dont la susceptibilité magnétique est constante ;

b) cinq composés : S, amidon, $As_2 S_3$, HgO, SnO_2 dont la susceptibilité magnétique croît avec les dimensions des particules.

Le tableau VI indique les systèmes dans lesquels ces corps cristallisent.

Tableau VI

Systèmes	Composés
Cubique	Ag ; Zn S β, CdSβ, $Ag_2S\alpha$
Rhomboédrique	Hg, S, HgO,

On a montré, par ailleurs, par des études aux rayons X que les particules d'une dispersion avaient la structure cristallographique de la substance [18].

On constate donc que les composés cubiques, c'est-à-dire isotropes ont une susceptibilité constante alors que les autres, qui sont anisotropes ont une susceptibilité fonction de leurs dimensions (*).

L'anisotropie structurelle apparaît donc sur ces exemples comme la cause fondamentale de la variation de la susceptibilité magnétique d'une substance dispersée.

B) *Variation de la susceptibilité magnétique en fonction des dimensions des particules.*

a) *Sens de la variation.*

D'après la théorie, la susceptibilité croît lorsque les dimensions augmentent.

(*) *N. B.* Le mercure semble faire exception, mais sa structure compacte voisine de la structure cubique lui confère une anisotropie très faible mesurée par Vogt [23] qui trouve : $\chi_\perp - \chi_{/\!/} = -8{,}9 \pm 0{,}2 \; 10^{-9}$. Par ailleurs, n'ayant pu obtenir de particules ayant des dimensions inférieures à $\rho = 1\mu$, il est impossible d'utiliser ce corps pour tirer des conclusions.

C'est effectivement ce qui est observé dans tous les cas par Mlle Tanaevsky et sur le cuivre par Rao. Remarquons cependant, à propos de ce dernier, qu'il est difficile d'appliquer cette théorie aux travaux des chercheurs indiens car leurs mesures sont le plus souvent faites sur des solides dont les particules ne sont pas orientables par le champ magnétique.

b) *Limites de la variation.*

D'après la théorie, la susceptibilité doit varier entre χ_3, valeur de la plus grande susceptibilité et $\chi_{mole} = \frac{\chi_1 + \chi_2 + \chi_3}{3}$, susceptibilité moyenne de la molécule.

La première limite, susceptibilité de la molécule, est sensiblement exacte pour Ag_2S, CdS, ZnS, Ag(*), SnO_2, HgO (les corps isotropes devant avoir pour les particules la même susceptibilité que pour les molécules).

Le soufre, l'amidon et le trisulfure d'arsenic ont une limite de variation inférieure, très supérieure à la susceptibilité de leurs molécules. Un phénomène secondaire doit donc se superposer à l'anisotropie. L'absorption éventuelle de molécules qui devraient être anisotropes ne doit pas être envisagée, car les dispersions soigneusement préparées ne contenaient pas de corps étrangers ou ne contenaient que des quantités très faibles de stabilisants le plus souvent isotropes (NaCl) L'anisotropie de forme et l'interaction entre particules délibérément négligées pourraient, au contraire, être invoquées.

La deuxième limite, susceptibilité des grosses particules, doit se confondre avec χ_3 la plus grande susceptibilité du cristal.

On ne peut le vérifier que pour le soufre dont l'anisotropie a été mesurée.

Krishan [24] trouve, en effet au facteur 10^{-6} près

$$\begin{cases} \chi_b - \chi_c = 0{,}07 \\ \chi_c - \chi_a = 0{,}25 \end{cases}$$

a, *b*, *c* étant les axes cristallographiques du rhomboèdre.

En prenant $\overline{\chi}_{mole} = -0{,}510$, on calcule :

$$\begin{cases} \chi_a = -0{,}7 \\ \chi_b = -0{,}38 \\ \chi_c = -0{,}45 \end{cases}$$

(*) *N. B.* La susceptibilité de l'Ag doit faire l'objet de mesures nouvelles.

Si on considère, en première approximation que l'ellipsoïde est de révolution, on peut prendre :

$$\begin{cases} \chi_a = -0{,}7 = \chi_1 \\ \chi_b = \chi_c = -0{,}4 = \chi_3 = \chi_2 \end{cases}$$

Pour les grosses particules, on trouve bien une susceptibilité de $-0{,}4\ 10^{-6}$.

Il est donc possible de connaître l'anisotropie approximative d'une substance si on connaît la susceptibilité moyenne moléculaire $\overline{\chi}_{mole}$ et la susceptibilité des grosses particules que l'on égale à χ_3 :

$$\chi_3 - \chi_1 = 3\,(\chi_3 - \overline{\chi}_{mole})$$

c) *Etude de la variation.*

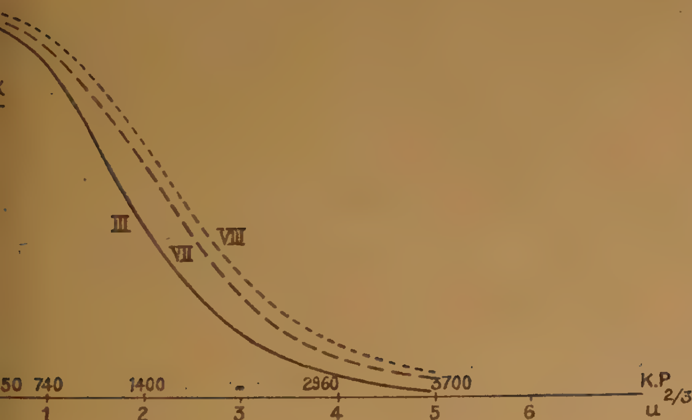
A partir des valeurs numériques du tableau V, on peut tracer pour chacune des substances les courbes $\dfrac{\chi_3 - \overline{\chi}}{\Delta\chi}$ en fonction de P en admettant que la susceptibilité des grosses particules est égale à χ_3 ce qui permet de calculer

$$\chi_3 - \chi_1 = \Delta\chi = 3\,(\chi_3 - \overline{\chi}_{mole}).$$

On a ainsi pour HgO et SnO_2 $\Delta\chi \sim 0{,}06 10^{-6}$.

Les courbes VII et VIII sont relatives à HgO et SnO_2.

Il est beaucoup plus difficile de tracer les courbes relatives au soufre, à l'amidon et au trisulfure d'arsenic, car la limite inférieure n'est pas correcte.



Les courbes VII et VIII ont bien l'allure générale de la courbe III, mais cette ressemblance qualitative est la seule chose qui puisse être raisonnablement retenue, malgré l'excellent accord quantitatif constaté ici.

En effet, la précision des mesures est nettement insuffisante pour qu'il n'y ait pas d'erreur considérable sur la différence de deux nombres voisins $(\chi_3 - \overline{\chi})$ et $\Delta\chi$, et la porosité P qui permet le classement de tout un lot de particules est loin de représenter un diamètre moyen.

Des particules ayant des diamètres très différents (pouvant varier par exemple de $P = 1\ u$ à $P = 2\ u$) sont classées ensemble, ce qui a pour effet d'atténuer la courbure de la courbe.

On a montré, par ailleurs $\overline{\chi} = \chi_3 - \Delta\chi \left[\dfrac{\overline{\varphi(u)}}{u^2} \right]$

$$\text{ou } \overline{\chi} = \chi_3 - \Delta\chi \left[\frac{\overline{\psi\ u}}{u^2} \right]$$

avec $u^2 = \dfrac{m\,H^2\,\Delta\chi}{k\,T}$

Si on suppose la particule sphérique $m = \dfrac{\pi}{3}\,\dfrac{D^3}{2}\,\rho$

ρ = densité de la substance.

D'où :

$$u^2 = \frac{H^2\,\Delta\chi}{kT}\,\frac{\pi}{6}\,D^3\,\rho = \frac{\pi\,H^2}{6\,kT}\,\Delta\chi\,\rho\,D^3 =$$

$$\Delta\chi\,\rho\,D^3\,10^{20}.\,\frac{59}{2}$$

les mesures étant faites dans un champ de 15.000 gaus et à 290° K environ.

Si, en première approximation, on fait $D = P$, on calcule pour les substances étudiées les valeurs maximum et minimum de $u^{2/3}$ entre lesquelles il est possible d'avoir une variation (tableau VII).

Tableau VII

Substances	ρ	$\Delta\chi 10^6$	P max.	$u^{2/3}$ max.	P min.	$u^{2/3}$ min	K
S.	2,07	0,3	2000	24,4	100	1,2	0,2
Amidon	1,	?					
As_2S_3	3,43	?					
HgO	11,14	0,06	3700	46,4	500	6,4	0,1
SnO_2	6,95	0,06	3700	40	500	5,4	0,1

Or, la courbe III montre que la plus grosse variation est prévue pour $0{,}5 < u^{2/3} < 4$.

Il faut donc admettre que $D < P$. Les particules ont certainement un diamètre inférieur à celui que prévoit la porosité de la membrane.

Posons D = K P et évaluons sensiblement K pour que $u^{2/3}$ aient des valeurs qui assurent la variation de susceptibilité constatée. K est de l'ordre de 0,1 à 0,2.

Si les conclusions sont exactes, la porosité des membranes serait surestimée et l'ordre des grandeurs des diamètres des particules étudiées serait de 100 $m\mu$.

L'étude critique de Duclaux [21] sur la mesure de la porosité des membranes et sur la valeur toute relative des chiffres obtenus par la méthode de Guérout rend tout à fait vraisemblable les résultats précédents.

Conclusion

Nous avons proposé une théorie du diamagnétisme des dispersions et avons montré qu'il était fonction de la dimension des particules, de leur anisotropie, de la température et du champ magnétique.

Nous avons comparé les résultats théoriques aux résultats expérimentaux trouvés par Mlle Tanaevsky et avons montré que la théorie prévoyait bien le sens et les limites de la variation de la susceptibilité magnétique avec les dimensions des particules. Ces dernières sont trouvées plus petites que ne l'indique la porosité de la membrane. Etant donné la relativité des mesures de porosité, ces divergences sont normales.

Il faudrait avoir encore un faisceau de preuves expérimentales plus complet, et faire l'étude de la variation de susceptibilité avec le champ et avec la température.

Dans son état actuel, bien que les premières vérifications soient encourageantes, cette étude théorique doit subir, de façon plus étendue, l'assaut de l'expérience. Etayée plus complètement par celle-ci, cette théorie doit permettre d'atteindre les dimensions réelles de particules d'anisotropie connue.

BIBLIOGRAPHIE

Notations et définitions des grandeurs utilisées dans ce mémoire

α, β, γ cosinus directeurs.

$\vec{H}$ champ magnétique.

$\vec{H}_0$ champ magnétique maximum au centre des pièces polaires d'un électro-aimant.

k constante de Boltzmann = 1,38 10^{16}.

m masse d'une particule.

$\vec{u}$ moment magnétique induit d'une particule $\vec{u}_H = \chi_H \vec{H}_m$ (l'indice H indiquant la direction du vecteur collinéaire à H).

T température Kelvin.

χ susceptibilité magnétique spécifique (de 1 gr. de substance).

$$\vec{u} = m \chi \vec{H}.$$

χ_1, χ_2, χ_3 susceptibilités magnétiques spécifiques principales suivant trois axes solidaires de la particule.

$\bar{\chi}_c$ susceptibilité moyenne calculée.

$\bar{\chi}$ susceptibilité moyenne mesurée.

$\Delta \chi$. $= \chi_3 - \chi_1$.

$$\lambda = \frac{2 m H}{kT}$$

$$u^2 = \frac{2 m H^2}{kT} \Delta \chi.$$

(1) Langevin. — Sur les biréfringences électriques et magnétique. *Le Radium*, T. 7, sept. 1910, p. 249 à 260.
(2) Born. — Elektronentheorie des natürlichen optischen Drehungsvermœgens isotroper und anisotroper Flüssigkeiten. *Ann. der Physik.*, 1918, 55, 177.
(3) Raman. — *Nature*, 123, 945, 1929.
(4) J. Paramasiven. — *Ind. Jour. Phys.*, 4, 139, 1929.
(5) V. I. Vaidyanathan. — *Nature*, 125, 672, 1930 ; *Ind. J. Phys.*, 5, 559, 1930.
(6) S. R. Rao. — *Ind. J. Phys.*, 20, 241, 1931.
(7) S. R. Rao. — *Ind. J. Phys.*, 20, 241, 1931 ; *Nature*, 134, 288, 1934.
(8) S. R. Rao. — *Nature*, 136, 436, 1935.
(9) Takatori. — *Sci. rep. Tôhoku. Univ. I.*, 25, 489, 1936.
(10) Takatori et Shimizu. — *Sci. rep. Tôhoku. Univ. I.*, 307, 1936.
(11) Mata Prasad et S. S. Dharmatti. — *Ind. J. Phys.*, II, I, 1937.
(12) S. S. Bhatnagar. — *J. Indian Chem. Soc.*, 7, 957, 1930.
(13) R. N. Mathur et M. R. Varma. — *Ind. J. Phys.*, 20, 241, 1931.
(14) M. R. Varma et Gupta. — *Current Science*, 3, 611, 1935.
(15) Lessheim. — *Current Science*, 5, 119, 1936.
(16) S. S. Dharmatti. — *Ind. J. Phys.*, 39, 393, 1937.
(17) B. C. Bradshaw. — *J. Chem. Phys.*, 18, 19, 1951.
(18) O. Tanaevsky. — *Thèse*, Paris, 1952.
(19) Pacault. — *Ann. Chimie*, 1946.
(20) Grabar. — *Ultrafiltration fractionnée* (Hermann, Paris, 1943).
(21) Voir *Traité de Chimie Physique* de Duclaux (Hermann, Paris, 1945).
(22) Selwood. — *Magnetochemistry*.
(23) Vogt. — *Ann. Physik*, 21, 791, 1935.
(24) Krishnan. — *Proc. Roy. Soc.*, London, vol. 231, série A.

CONDUCTIBILITÉ THERMIQUE, VISCOSITÉ ET DIFFUSION EN PHASE GAZEUSE

Mémoire 7. — HYDROGÈNE, DEUTÉRIUM, HÉLIUM, NÉON ET LEURS MÉLANGES

par LÉONIDE ANDRUSSOW
Paris

Manuscrit reçu le 5-6-52

En se basant sur la diffusion d'un gaz pur en lui-même, les phénomènes de conductibilité thermique et de viscosité peuvent être représentés par des relations entre leurs coefficients. Ces coefficients, ainsi que certaines grandeurs caractéristiques, sont établis pour les premiers membres du système périodique à l'aide d'équations établies antérieurement. Les molécules légères, en particulier le deutérium et l'hydrogène, représentent les cas les plus compliqués, mais ce sont les plus instructifs, car ils permettent de pénétrer le mécanisme interne de la diffusion et des phénomènes annexes.

A. Gaz purs.

Une étude très étendue de la diffusion a permis d'établir une série de relations entre les divers coefficients : de la diffusion d'un gaz dans lui-même D_{jj}, de la diffusion d'un composant *j* dans un composant *k* D_{jK}, de la conductibilité thermique sous pression constante λ_P et de la viscosité η. Par l'équation (1 *a*) :

$$ {}^{273.1}_{\ 1}D_{jj} = \frac{4.3\,(1+\sqrt{2\,M_j})}{V_j^{2/3}\,M_j}\ \text{cm}^2/\text{sec.} $$

on peut estimer la valeur du coefficient D_{jj} pour les gaz purs avec une précision remarquable, d'abord pour 273,1° K et une atmosphère. $V_j^{1/3}$ est une grandeur proportionnelle à la distance cinétique des chocs, et $V_j^{2/3}$ à la section des chocs. Mais alors que les poids moléculaires M_j sont connus avec la précision de quelques unités pour mille, les valeurs de $V_j^{1/3}$ sont entachées d'une erreur relative de 1-3 %.

Les coefficients ${}^{T}_{P}D_{jj}$ pour une température T° absolue et une pression P en atmosphère résultent de l'équation (1 *b*) :

$$ {}^{T}_{P}D_{jj} = \frac{{}^{273}_{\ 1}D_{jj}}{P}\cdot\left(\frac{T}{273.1}\right)^x $$

L'exposant x du coefficient de température a généralement la valeur comprise entre 1,65 et 2,2. (Voir mes mémoires 4-5 où l'on trouve aussi les données $V_j^{1/3}$, $V_j^{1/3}$, D_{jj}, etc. pour un grand nombre de gaz.)

Les molécules les plus légères, de l'hydrogène au néon, présentent un intérêt particulier, parce que l'expression « $(1+\sqrt{2\,M})$ » semble dans ce cas d'une importance notable.

Pour l'hydrogène, par exemple, on constate un écart de 70,4 % avec le « $\sqrt{2\,M}$ » de la théorie cinétique. Dans le cas de l'hélium, cette différence s'élève à 36,6 %, etc. Les molécules plus lourdes, elles-mêmes, présentent des écarts non négligeables : par exemple, 4,4 % pour les molécules d'iode J_2 (avec M = 253,84) lorsque $(1+\sqrt{2M})/\sqrt{2M} = 1{,}0444$.

D'autre part, l'estimation de la distance des chocs pour le deutérium, ou de $V_j^{1/3}$ comme valeur proportionnelle, semble importante en comparaison avec l'hydrogène, deux fois plus léger. En outre, il faut souligner que la distance cinétique des chocs présente une valeur moyenne et n'est pas identique au diamètre moléculaire proprement dit (dans un réseau cristallin).

Le coefficient de diffusion d'un gaz *j* dans le gaz *k* peut être calculé, à 0° C et pour la P atm., par l'équation (2 *a*) :

$$ {}^{273.1}_{\ \ P}D_{JK} = \frac{17.2\,(1+\sqrt{M_J+M_K})}{P\,(V_J^{1/3}+V_K^{1/3})^2\sqrt{M_J\,M_K}} $$

tandis que le coefficient de viscosité η_0 d'un gaz pur peut l'être par l'équation (4 *a*) :

$$ \eta_0 = \frac{191{,}8\,(1+\sqrt{2\,M_j})\,\xi}{V_j^{3/2}}\ \text{micropoise ou } 10^{-6}\ \text{gr./cm. sec. à } 273{,}1^\circ\ \text{K} $$

Le « nombre de viscosité » ξ d'un gaz uniforme et parfait (sans aucune association) est une constante qui dépend de la nature du gaz, il doit donc être tiré des données expérimentales. Généralement, la

viscosité semble plus exacte et plus facile à mesurer que la diffusion et la conductibilité thermique. Par conséquent, les relations entre ces trois phénomènes annexes, données par la suite, sont d'une importance considérable.

En ce qui concerne la grandeur $V_j^{1/3}$, il faut remarquer que le « volume moléculaire » V_j d'une molécule-composée de trois atomes et plus, peut être envisagé comme une fonction additive des volumes atomiques. Prenons comme unité, en accord avec le théorème des états correspondants, le volume d'une molécule-gramme en phase liquide au point d'ébullition (sous 1 atmosphère). Ce volume V_j divisé par le nombre d'AVOGADRO 6,02 10^{23} peut être considéré comme un cube contenant en moyenne une molécule. L'arête de ce cube est en relation avec la distance moyenne des chocs, et le facteur de proportionnalité correspondant est contenu dans les coefficients 4,3, 17,2 ou 191,8 des équations ci-mentionnées.

De nombreux calculs montrent que ces coefficients sont pratiquement les mêmes pour les molécules, les atomes, ainsi que pour les mélanges; les divergences éventuelles sont moindres que les erreurs expérimentales. D'ailleurs, il faut tenir compte de l'imperfection d'un gaz surtout aux basses températures et aux pressions élevées.

La règle d'addition des volumes atomiques n'est pas correcte pour les molécules diatomiques, en particulier pour les gaz ayant un point d'ébullition bas, comme l'hydrogène et le deutérium. Or, les valeurs $V_j^{1/3}$ doivent être estimées ou corrigées séparément (voir mémoire 3). Pour l'hydrogène, le $V_j^{1/3}$ corrigé s'élève à $V_j^{1/3} = 2{,}0$. Par conséquent, $V_j = 8{,}0$ et un cube élémentaire contenant une molécule a un volume de $8/6{,}02 \,.\, 10^{-23} = 1{,}329\ 10^{-23}$ cm³; l'arête de ce cube ou la distance moyenne entre les molécules est de 2,372 10^{-8} cm. Cette distance peut être envisagée comme la moyenne des distances maxima pour les molécules d'un liquide bouillant sous 1 atmosphère. D'ailleurs, V_j de nos équations ne correspond exactement avec le volume moléculaire mesuré que pour les gaz multiatomiques.

Quelques estimations de la distance moyenne 1,186 $V_j^{1/3}\,10^{-8}$, se trouvant en relation étroite avec le diamètre cinétique de chocs, sont présentées dans le tableau I. En ce qui concerne l'*atome* d'hydrogène, cette distance est estimée de la même façon que dans les cas des gaz rares, en prenant $\xi = 0{,}750$.

Une constatation est à signaler : les calculs du coefficient de diffusion de l'hydrogène *atomique* selon l'équation (1 *a*) mènent à 4,3 cm²/sec., c'est-à-dire à la valeur du facteur numérique de la même équation. Par conséquent, on peut considérer, dans le cas de la diffusion, l'atome d'hydrogène comme base ou unité élémentaire (analogue au poids atomique) ([3]).

TABLEAU I

Valeurs de la distance moyenne 1,186 $V^{1/3}$ en 10^{-8} cm. comme une mesure du diamètre cinétique de chocs.

H	He	Ne	H_2	HD	D_2
1,838	2,037	2,243	2,372	2,436	2,465

O_2	Ar	N_2	Kr	Xe	Cl_2	Br_2	J_2
2,98	3,08	3,44	3,63	3,95	4,34	4,48	4,98

Le coefficient de diffusion d'un gaz dans lui-même D_{jj} ainsi que le coefficient de conductibilité thermique λ_p (à pression constante) se trouvent dans une relation très simple :

Equation (3 *a*) : $\lambda_p = f_\lambda^x D_{jj}\ \psi\ c_p'$ cal./cm. sec. °C (voir mémoire 5). c_p' = la chaleur spécifique d'un *centimètre* cube de gaz.

Le facteur $f_\lambda^x = \dfrac{2\,(T+1)^x}{T^x + (T+1)^x}$ n'a une valeur considérable qu'aux températures très basses ; à 0° C, sa valeur est égale à 1,0032 pour nos gaz H_2, HD, D_2, He et Ne ; aux températures plus élevées, f_λ^x paraît négligeable.

ψ appelé « nombre de conductibilité thermique » est en relation étroite avec le « nombre de viscosité » ξ, notamment pour les gaz di- et multiatomiques selon l'équation (5 *a*) : $\psi/\xi = c_p/c_v = \gamma$

Par suite de l'absence de chaleur de rotation et d'oscillation dans le cas de gaz monoatomique, la relation entre les nombres ψ et ξ prend la forme (5 *b*):

$$\psi^2 = \xi\ \gamma$$

La relation (5 *c*) : $\psi = 0{,}89\ \xi\ \gamma = 1{,}48\ \xi$ est vérifiée (mémoire 5), pour les gaz rares. Toutes ces relations facilitent l'estimation du nombre ψ, car le coefficient de viscosité η, et son nombre ξ, sont très accessibles à l'aide de mesures expérimentales.

Etant donné que lorsqu'on modifie la pression, le coefficient de diffusion d'un gaz dans lui-même D_{jj} varie en sens contraire de la chaleur contenue dans un *centimètre* cube, le coefficient de conductibilité thermique λ_p est *indépendant* de la pression, tant qu'il ne se produit pas d'association moléculaire (voir mémoires 5 et 6).

On trouve au tableau II les données caractéristiques : D_{jj}, $V_j^{1/3}$, ξ ψ η_o, etc. pour l'hydrogène, le deutérohydrogène, le deutérium, l'hélium et le néon. Ces données estimées à l'aide des équations (1) et (5) sont particulièrement nécessaires pour les calculs dans les cas des mélanges.

L'estimation des valeurs $V_j^{1/3}$, ξ et ψ exige finalement des résultats expérimentaux. Or, il faut signaler que ces derniers sont généralement entachés d'une erreur de ± 2 % (et parfois plus), surtout en ce qui concerne leur valeur *absolue*.

Les écarts sont considérables, en particulier dans le cas du deutérium, étant donné que les mesures sont effectuées jusqu'ici avec de faibles quantités de ce gaz. Par contre, il existe un grand nombre de résultats expérimentaux pour l'hydrogène et l'hélium, parmi lesquels ceux concernant leurs mélanges avec des molécules lourdes sont les plus instructifs. Dans ces cas, la relation $(V_J^{1/3} - V_K^{1/3})/(V_J^{1/3} + V_K^{1/3}) = \delta$ prend une signification importante pour divers calculs. En outre, la relation δ influe beaucoup sur l'équation (2 *b*) :

$$D_{JK} = \frac{(1 + 0{,}5\,\delta^2)}{\dfrac{\beta_j}{(1 + \beta_k\,\delta)\,D_{kk}} + \dfrac{\beta_k}{(1 + \beta_j\delta)\,D_{jj}}}$$

$$\text{où } \beta_j = \frac{\sqrt{M_j}}{\sqrt{M_j} + \sqrt{M_k}} = 1 - \beta_k$$

Cette équation (2 *b*) semble très utile, car elle donne la possibilité de contrôler les résultats obtenus à l'aide de l'équation (2 *a*). Les écarts entre ces deux formules ne doivent pas dépasser 1-2 %.

En ce qui concerne les gaz purs, le tableau III représente un certain nombre de coefficients de diffusion D_{JK}. On compare les données calculées, qui se trouvent aux tableaux II et III, avec les résultats expérimentaux déjà publiés pour le deutérium : *viscosité* à 0° C, $\eta_0 = 118{,}7$ micropoises selon MAAS et VAN CLEAVE [7] ($\eta_{22} = 124{,}2$ à 22° C). *Diffusion* : deutérium dans l'hydrogène à 15° C, $D_{JK} = 1{,}180$ jusqu'à 1,296 cm²/sec. selon HEATH, IBBS et WILD [8] ; c'est-à-dire 1,238 ± 0,058 avec un écart de ± 4,7 %. Les calculs donnent une valeur à 0° C, $D_{JK} = 1{,}256$.

En ce qui concerne la *conductibilité* thermique λ_ρ, les données expérimentales (à 0° C) présentent une incertitude plus grande : 294,0 d'après les calculs ; 329,4 selon KANNULUIK [9] ; 308,0 selon ARCHER [10] ; 303,1 selon NOTHDURFT [11] ; 294,2 selon VAN CLEAVE et MAAS [7], toutes les valeurs en 10^{-6} cal./cm. sec. °C. Dans le cas du deutérohydrogène, on obtient, par le calcul, $\lambda_\rho = 340{,}0.10^{-6}$. Un contrôle avec l'équation (2 *b*) fournit pour le coefficient de diffusion du deutérium dans l'hydrogène la valeur $D_{JK} = 1{,}262$ cm²/sec., au lieu de 1,256 tirée de l'équation (2 *a*). La concordance est satisfaisante.

TABLEAU II

Gaz purs

Chaleur spécifique C_ρ pour le deutérium selon JOHNSTON et DAWSON [13].

j	M_j	$\sqrt{M_j}$	$V_j^{1/3}$	ξ	ψ	${}^{273}_{1}D_{jj}$ cm²/sec	$\eta_0 10_6$	$\lambda_\rho 10^6$	$c'_\rho 10^3$	C_ρ
H_2	2,016	1,420	2,00	0,585	0,825	1,605	84	409,5	0,308	6,896
HD	3,023	1,737	2,04	0,655	0,923	1,176	104,5	339,0	0,310	6,970
D_2	4,029	2,007	2,07	0,692	0,976	0,953	119	290,7	0,311	6,977
He	4,003	2,000	1,72	0,750	1,11	1,386	186	341,0	0,222	4,970
Ne	20,183	4,492	1,89	0,757	1,11	0,441	298	109,1	0,222	4,975

TABLEAU III

Mélanges équimoléculaires (concentrations $c_j = c_k = 0{,}5$).

j	k	D_{JK}	$(1 + 0{,}5\delta)$ cm²/sec.	$D^{50\%}_{(JK)}$ cm²/sec.	$\eta_0^{50\%}$ microp.	$\lambda/c'_\rho{}^{50\%}$ cm²/sec.	$\lambda_\rho^{50\%}$ en 10^{-6} cal./cm. sec°C
D_2	H_2	1,256	1,0086	1,245	102	1,124	347,9
H_2	He	1,508	1,037	1,454	127	1,409	370,6
D_2	He	1,121	1,046	1,072	149	1,121	298,7
H_2	Ne	1,018	1,014	1,003	194	0,974	256,3
D_2	Ne	0,720	1,022	0,704	209	0,736	196,2
Ne	He	0,849	1,023	0,831	262	0,925	205,4

B. Mélanges binaires.

Parmi les équations établies dans mes mémoires précédents, celles concernant les mélanges équimoléculaires sont les plus simples. On a, pour les coefficients de diffusion d'un mélange dans lui-même, à 0° C les équations :

$$(1\ b)\quad D^{50\%}_{(JK)} = \frac{17{,}2\,(1 + \sqrt{M_j + M_K})}{P\,(V_j^{1/3} + V_K^{1/3})^2 \sqrt{M_j\,M_K}\,(1 + 0{,}5\delta)}$$

et, ce qui suit de l'équation (2 *a*), l'équation (1 *c*) :

$$D^{50\%}_{(JK)} = D_{JK}/(1 + 0{,}5\,\delta)$$

On peut facilement construire les courbes du coefficient de *viscosité* pour des mélanges quelconques à l'aide de l'équation (4 *b*), en se servant des valeurs *moyennes* arithmétiques du poids moléculaire $\overline{M}_j$, du nombre $\overline{\xi}$ et de la section de chocs ou $\overline{V}_j^{2/3}$.

$$(4\ b)\quad \eta_{(jkl)} = \frac{191.8\,(1 + \sqrt{2\,\overline{M}_j})}{\overline{V}_j^{2/3}}\,\overline{\xi}\ \text{micropoise (à 0° C)}$$

Cette équation se distingue par sa simplicité et son exactitude. Pour les mélanges équimoléculaires, elle prend la forme (4 *c*) :

$$\eta^{50\%}_{(jk)} = \frac{191.8\,(1 + \sqrt{M_j + M_k})}{V_j^{2/3} + V_K^{2/3}}\,(\xi_j + \xi_k)$$

Etant donné que dans le cas de la *diffusion* d'un mélange dans lui-même, comme mentionné antérieurement [6], les rapports δ ou généralement la fonction « $f(\Delta V)$ » ainsi que la différence des poids moléculaires ou la fonction « $f(\Delta M)$ » paraissent avoir une grande influence, en diminuant la valeur du coefficient $D_{(JKl\ldots)}$, les formules correspondantes

(voir mémoire 6) sont d'une nature plus compliquée. D'ailleurs, dans de nombreux cas, il sera facile d'établir plus ou moins exactement une courbe pour les mélanges binaires, en se basant sur trois points : les coefficients D_{jj} et D_{KK} de deux composants purs et $D_{(JK)}^{50\%}$ de leurs mélanges équimoléculaires.

La même méthode peut être appliquée dans les cas de la conductibilité thermique, car les deux coefficients λ_ρ et $D_{(JK)}$ se trouvent en relation étroite, fixée par l'équation (3 *a*). Prenant en considération que le facteur f_λ^x pour nos gaz est égal à 1,0032, on obtient l'équation (3 *b*) :

$$\lambda_\rho^{50\%} = 0{,}258\ D_{(JK)}^{50\%}(\psi_1+\psi_K)([c'_\rho]_j+[c'_\rho]_K)\ \text{cal./cm. sec. °C}$$

Le coefficient de conductibilité *thermométrique* λ/c'_ρ a la même dimension que le coefficient de diffusion et obéit à la même loi que lui en fonction du coefficient de température. Le coefficient λ/c'_ρ semble important, par exemple, pour les calculs de la distribution de température dans un courant gazeux le long d'un tube. Une formule très simple sert pour les mélanges équimoléculaires de nos gaz :

$$(3\ c)\quad \lambda/c_\rho'^{50\%} = 0{,}516\ D_{(jK)}^{50\%}\ (\psi_j + \psi_K)\ \text{en cm}^2/\text{sec.}$$

On donne, dans le tableau III, les valeurs de certains coefficients ($D_{(JK)}^{50\%}$, λ_ρ 50 %, λ/c'_ρ 50 % et η_0 50 %) des mélanges équimoléculaires, calculées selon les formules ci-mentionnées. Jusqu'à présent, les résultats expérimentaux concernant les mélanges sont très restreints. D'ailleurs, on peut faire une comparaison dans le cas de la viscosité entre les valeurs calculées et les valeurs trouvées par De Troyer, Itterbeck et Van der Berg [12] : les coefficients de viscosité, rapportés à 0° C et à un mélange équimoléculaire pour néon-hélium η_0 50 % = 269 micropoises au lieu de 262 micropoises calculée et pour deutérium-hélium η_0 50 % = 223 micropoises, au lieu de 210 micropoises calculées ; on constate donc une concordance satisfaisante. D'autre part, la valeur expérimentale [12] pour un mélange de 61 % d'hydrogène et de 39 % de néon semble trop élevée, en comparaison des autres données (voir mémoire 6).

C. Influence de la température.

Dans le domaine des températures supérieures à 273° K, l'exposant *n* du coefficient thermique $(T/273{,}1)^n$ semble pratiquement constant pour les gaz en question.

En ce qui concerne la viscosité, la valeur de $n = x - 1 + z$ se monte à 0,67 pour l'hélium ; $0{,}66\text{-}0{,}16.10^{-4}\ t$ pour le néon (*t* en °C) ; à 0,65-0,66 pour l'hydrogène, le deutérohydrogène et le deutérium. Les estimations pour H_2, He et Ne ont été faites, selon les mesures systématiques de Trautz (voir mémoire 4).

On peut admettre les mêmes valeurs des exposants *n* pour ces gaz également dans le cas de la conductibilité thermique, étant donné que les nombres ψ et ξ sont influencés de la même façon, que la valeur de C_ρ ne varie que très peu et que le nombre de molécules dans un centimètre cube *diminue* proportionnellement à l'élévation de la température.

Soit x l'exposant dans le cas de diffusion, on pourrait admettre généralement : $x + z$ pour la conductibilité thermométrique, $x - 1 + z$ pour la conductibilité thermique (environ) ainsi que pour la viscosité. Notons qu'aux températures élevées, la valeur de z n'est que très faible.

Aux températures basses, les circonstances sont bien plus compliquées. Au voisinage de T = 0° K, l'exposant « *vrai* » du coefficient de température dans le cas de la viscosité tend vers la valeur 1,5, tandis qu'à la température critique T crit., cet exposant a une valeur d'environ 1,0. L'équation générale (6) pour l'exposant vrai *n* est basé sur ces constatations expérimentales.

$$(6)\qquad n = x - 1 + z = 0{,}5 + \frac{u}{T + a} + bT - cT^2$$

Cette équation établie antérieurement fournit des résultats précis, étant donné que ce fait était vérifié dans certains cas (voir mémoire 4). Le facteur *a* est presque égal (un peu inférieur) à la valeur de la température critique, ce qui est évident sur le tableau IV. Les équations de ce tableau ne sont valables qu'au-dessous de 250-300° K. Notons, par contre, que l'équation analogue pour l'*argon* ne contenant que deux facteurs *a* et *b*, est valable jusqu'aux températures très élevées en concordance avec les données expérimentales, trouvées jusqu'à 1.100° K (pour les détails, voir mémoire 4).

Les coefficients de la conductibilité thermique λ_ρ diminuent avec la température partiellement de la même façon que les coefficients de viscosité. D'autre part, il faut tenir compte de la réduction de la chaleur spécifique c_ρ, ainsi que de l'*accroissement* notable du facteur f_λ^x quand la température décroît.

Les valeurs *n* sont visibles au tableau IV et il faut noter l'allure aux basses températures.

D. Quelques considérations sur l'hydrogène « léger » et « lourd ».

Le diamètre cinétique de chocs ou plutôt la grandeur proportionnelle $V_s^{1/3}$ est, d'après la présente étude, environ 3,5 % plus élevé dans le cas du deutérium que pour l'hydrogène. D'autre part, la différence des masses atteint 100 %. Admettant, ce qui n'a pas lieu, une proportionnalité simple entre la masse et la sphère d'action, le diamètre de cette

dernière devrait être $\sqrt[3]{2} = 1,26$ fois plus grande pour le deutérium. D'après la relation r^{-s} de MAXWELL, il s'ensuit $s = 6,7$, étant donné que $1,035^{6,7} = 1,26$. Il va de soi que ce résultat concernant l'exposant s n'est qu'une estimation préliminaire : les données expérimentales sont trop peu concordantes entre elles, pour que l'on puisse faire un calcul précis des valeurs de $V_j^{1/3}$, ξ et ψ. Des mesures plus exactes effectuées avec une quantité notable de deutérium pur, et mieux avec du tritium, semblent donc indispensables.

TABLEAU IV

Exposant *vrai* du coefficient thermique de viscosité comme fonction de la température absolue.

T_{crit}	j	$n = x - 1 + z = 0,5 + a/(T + a) + bT - cT^2$
5,2	He	$0,5 + 5,1/(T + 5,1) + 6,8.10^{-4}\,T - 4,0.10^{-7}\,T^2$
33,2	H_2	$0,5 + 30,6/(T + 30,6) + 2,5.10^{-4}\,T - 1,1.10^{-7}\,T^2$
35,9	HD	$0,5 + 34,5/(T + 34,5) + 1,3.10^{-4}\,T$
38,3	D_2	$0,5 + 37/(T + 37) + 1,4.10^{-4}\,T$
44,4	Ne	$0,5 + 43/(T + 43) + 1,6.10^{-4}\,T - 0,7.10^{-7}\,T^2$
150,7	Ar	$0,5 + 143/(T + 143) + 0,5.10^{-4}\,T$

T_{crit} = température critique absolue, pour le deutérium et le deutérohydrogène selon ARNOLD et HOGE [14].
x = exposant dans le cas de diffusion ; $x \gg z$.
a est égal environ à la valeur de T^{crit}.

Or, il est certain actuellement que les valeurs de $V_j^{1/3}$, ξ et ψ pour le deutérium et le deutérohydrogène sont notablement différentes de celles de l'hydrogène. Pourtant, la littérature indique que ces isotopes ont le même diamètre cinétique et la même force intermoléculaire [7, 8].

Une comparaison de certaines qualités caractéristiques du deutérium avec d'autres gaz diatomiques comme l'oxygène, l'azote, l'oxyde de carbone conduit à la constatation que le deutérium ou hydrogène lourd, qui représente seulement 0,014 % de l'hydrogène du globe, est plus près de ces gaz que l'hydrogène normal ou « léger ».

Des considérations sur les chaleurs spécifiques renforcent cette conclusion. En ce qui concerne la chaleur de rotation, voir [15, 16, 17].

La chaleur spécifique du deutérium aux températures ordinaires et conforme à celle de l'oxygène, de l'azote ou de l'oxyde de carbone : $c_p' = 0,311$ 10^{-3} cal./°C cm³ au lieu de 0,305-0,308 dans les cas de l'hydrogène ordinaire. De plus, les variations de la chaleur moléculaire de l'hydrogène léger en fonction de la température sont anormales : $C_{rot} = C_v - 1,5$ R baisse de 1,8 à 273° K à 1,0 à 150° K et à 0,3 à 73° K. D'autre part, C_{rot} du deutérium ainsi que du deutérohydrogène ne varie qu'imperceptiblement de 2,2 à 273° K à 2,0 à 73° K ; la chute plus considérable de C_{rot} s'effectue au-dessous de 73° K pour D_2 et seulement au-dessous de 35° K pour HD [15, 16, 17]. Dans les cas de l'oxygène et de l'azote, la chute de chaleur spécifique de rotation est aussi faible que dans le cas du deutérium.

Selon les observations faites sur l'hydrogène ordinaire, le rapport $\gamma = c_p/c_v$ croît de 1,410 à 273° K, à 1,453 à 197° K (1,412 pour O_2), 1,597 à 292° K (1,45 pour O_2) et 1,605 à 88° K. Dans les températures plus basses, il n'y a plus d'énergie de rotation et d'oscillation, donc la relation γ s'approche de la valeur 1,66 valable pour les gaz monoatomiques. Ce fait doit être pris en considération pour l'estimation de la relation ψ/ξ aux températures très basses ; dans mon mémoire 5, il a été établi généralement $\psi = a_\gamma \xi \gamma$ avec a_γ entre 1,0 et 0,89.

Le nombre de la conductibilité thermique du deutérium $\psi = 0,976$ est similaire à celui de l'oxygène ($\psi = 0,986$) tandis que l'hydrogène possède les nombres de la conductibilité et de la viscosité anormalement bas.

Le deutérium, ainsi que l'hydrogène, se rencontrent sous les deux formes para et ortho ; il serait curieux d'étudier leur viscosité en comparaison avec leur conductibilité par des mesures relatives, aux températures basses où la chaleur spécifique diffère considérablement.

E. Composés du deutérium.

Afin d'obtenir la valeur $V_j^{1/3}$, d'une molécule, il faut estimer son volume V_j. Dans le cas du méthane, on a : $V_j = 14,8 + 4 \times 3,7 = 29,6$; donc $V_j^{1/3} = 3,093$ (les « volumes atomiques » V_a sont de 3,7 pour l'hydrogène, de 14,8 pour le carbone, etc., voir le tableau I, mémoire 3). En prenant pour le deutérium une valeur $V_a = 4,1$, c'est-à-dire $(1,035)^3 = 1,109$ fois plus élevée que $V_a = 3,7$ pour l'hydrogène, on obtient pour le deutérométhane CD_4 : $V_j = 14,8 + 4 \times 4,1 = 31,2$ et $V_j^{1/3} = 3,15$, une valeur 1,8% plus élevée que pour CH_4.

Dans le cas du chlorodeutérium DCl, la valeur $V_j^{1/3}$ se calcule de la même manière et on aboutit à 3,06 (valeur plus élevée de 0,4 % seulement que pour l'HCl). Son coefficient de diffusion dans lui-même se monte (d'après l'équation (1 *a*) à $D_{jj} = 0,119$ cm²/sec., tandis que pour l'acide chlorhydrique, on a $D_{KK} = 0,1214$, c'est-à-dire 2 % plus élevés. Le coefficient de diffusion de HCl dans DCl se calcule selon l'équation (2 *a*) $D_{JK} = 0,120$ cm²/sec. à 0° C, assez conforme à la valeur $D_{JK} = 0,124$ mesurée à 22° C par BRAUNE et ZEHLE [18].

Les mesures relatives effectuées par VAN ITTERBECK ([19]) montrent que le rapport entre les coefficients de viscosité du deutérométhane et du méthane est de 1,142. Selon l'équation (4 *a*), on obtient : η_0 = 115 micropoises pour CD_4 et η_0 = 102 pour CH_4 avec un rapport égal à 1,137. Ce calcul étant effectué en prenant ξ = 0,820 pour le deutérométhane (*), donc son nombre de conductibilité thermique est égal à $\psi = 0{,}820 \times 1{,}304 = 1{,}069$.

Enfin, il en résulte des équations (1 *a*) et (3 *a*) que le coefficient de diffusion du deutérométhane dans lui-même D_{jj} = 0,156, et que son coefficient de conductibilité thermique λ_ρ = 628 10^{-6} cal./cm. sec. °C (au lieu de 0,189 respectivement 726 pour CH_4 ; toutes valeurs à 0° C).

En ce qui concerne le diamètre de chocs des molécules contenant des isotopes, on peut conclure que, pour un écart en poids moléculaires inférieur à 20 %, les valeurs de $V_J^{1/3}$ sont pratiquement les mêmes ; il y faut seulement considérer l'influence des masses.

(*) En comparaison pour le méthane : γ = 1,304, ψ = 1,00, ξ = 0,768 et $V_j^{1/3}$ = 3,093 ; dans les mémoires 4 et 5, j'ai utilisé les valeurs ξ = 0,757 et $V_j^{1/3}$ = 3.08 qui semblent légèrement moins élevées.

BIBLIOGRAPHIE

(1) L. ANDRUSSOW. — *Zeitschr. f. Elektrochem.* (1950), **54**, 566.
(2) L. ANDRUSSOW. — *Zeitschr. f. Elektrochem.* (1951), **56**, 51.
(3) L. ANDRUSSOW. — *Zeitschr. f. physikal Chemie* (1952), **199**, 314.
(4) L. ANDRUSSOW. — *Zeitschr. f. physikal Chemie* (1952), **199**, 330.
(5) L. ANDRUSSOW. — *Zeitschr. f. Elektrochem.* (1952), **56**, 57.
(6) L. ANDRUSSOW. — *Zeitschr. f. Elektrochem.* (1952), **56**, 623.
(7) O. MAAS et A. B. VAN CLEAVE. — *Canad. J. Research.* (1935), **12**, 57 et 372 ; **13**, 384.
(8) H. R. HEATH, T. L. IBBS et N. E. WILD. — *Proc. Roy. Soc.* (1941), A **178**, 380.
(9) G. W. KANNULUIK. — *Nature* (1936), **137**, 741.
(10) C. T. ARCHER. — *Nature* (1936), **138**, 286.
(11) W. NOTHDURFT. — *Ann. Phys.* (1937), 5, **28**, 137 et 157.
(12) A. DE TROYER, A. VAN ITTERBECK et C. G. VAN DER BERG. — *Physica* (1951), **17**, 50.
(13) H. JOHNSTON et D. DAWSON. — *J. Am. Chem. Soc.* (1933), **55**, 2744.
(14) R. D. ARNOLD et H. I. HOGE. — *J. Chem. Phys.* (1950), **18**, 1295.
(15) A. EUCKEN. — *Ber. Akad. Wiss.*, Berlin, 1912, 141.
(16) K. CLUSIUS et E. BARTHOLOMÉ. — *Ztschr. physik. Chem.* (1935), B **29**, 162 et *Naturwissenschaften* (1935), **22**, 297.
(17) A. et L. FARKAS. — *Proc. Roy. Soc.* (London) (1934), A **144**, 467.
(18) H. BRAUNE et F. ZEHLE. — *Ztschr. physik. Chem.* (1941), B **49**, 247.
(19) A. VAN ITTERBECK. — *Physica* (1940), **7**, 831.

CONCURRENCE ENTRE PLUSIEURS MÉCANISMES AYANT UN PORTEUR DE CHAINES COMMUN

L'exemple de la réaction thermique lente entre une substance organique gazeuse et l'oxygène : oxydation, dégradation oxydante, pyrolyse induite, polymérisation et copolymérisation

par MICHEL NICLAUSE, ANDRÉ COMBE et MAURICE LETORT

Manuscrit reçu le 8-8-52

SOMMAIRE

On propose un mécanisme général qui cherche à interpréter les caractères souvent complexes de la réaction *thermique* lente, *en phase gazeuse*, entre une substance organique RH et l'oxygène. Trois types de réactions en chaînes par radicaux libres, impliquant un porteur de chaîne commun (R-), pourraient se propager simultanément :

1) une chaîne d'oxydation proprement dite de RH.
2) une chaîne de « dégradation oxydante » de RH.
3) une chaîne de pyrolyse induite de RH.

Les importances relatives de ces trois chaînes dépendraient fortement de la nature de la substance organique et des conditions expérimentales : à basse température et forte concentration de O_2, la chaîne d'oxydation tendrait à être prépondérante ; à plus haute température, faible concentration de O_2 et forte concentration de RH, les deux premières chaînes tendraient au contraire à devenir négligeables devant celle de pyrolyse induite. Ce mécanisme prévoit donc que la grande complexité de la réaction globale se résorbe pour des conditions expérimentales bien choisies ; il offre ainsi une nouvelle voie d'accès à l'acquisition des faits expérimentaux et suggère, à ce titre, de nouvelles expériences.

Ce mécanisme rend compte, d'autre part, de nombreux résultats déjà acquis. En particulier, il fait comprendre aisément que des traces d'oxygène puissent induire une pyrolyse largement au-dessous du seuil de décomposition thermique de la substance organique pure et qu'inversement les produits de réaction d'une oxydation contiennent des produits de pyrolyse ; il rend compte également de particularités fréquemment observées dans la variation de la pression totale du mélange au cours des oxydations.

Si RH représente une substance non saturée (éthylénique par exemple) il faut, en outre, tenir compte, dans le mécanisme, de la possibilité qu'a l'oxygène de copolymériser avec le monomère ou d'induire sa polymérisation, conformément à un mécanisme bien connu en phase liquide.

On compare le rôle complexe de O_2 dans sa réaction thermique avec RH à celui qu'il joue lorsque la réaction est initiée photochimiquement ou induite par une substance étrangère.

On cite enfin quelques autres exemples de réactions entre deux substances, où l'on rencontre également une concurrence entre plusieurs mécanismes impliquant un porteur de chaînes commun.

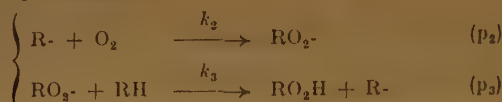
Compte tenu des nombreuses études expérimentales et de divers schémas réactionnels particuliers publiés au cours de ces dernières années à propos d'un certain nombre de réactions, il semble qu'on soit maintenant en mesure d'essayer de rendre compte, à l'aide d'un petit nombre de mécanismes généraux, des résultats très variés qui ont été accumulés.

Procédant de cet esprit de synthèse, nous nous proposons de montrer dans ce travail que la notion de concurrence entre plusieurs réactions en chaînes ayant un radical porteur de chaînes commun, permet d'interpréter et de relier tout un ensemble d'observations faites lorsqu'une substance organique réagit avec l'oxygène. Nous verrons en particulier qu'on comprend dès lors facilement qu'une oxydation thermique en phase gazeuse soit fréquemment accompagnée d'une dégradation de la substance organique analogue à celle qu'elle subit par cracking homogène en absence d'oxygène et à plus haute température. Bien que cette concomitance ait été expérimentalement reconnue depuis longtemps, aucune interprétation satisfaisante et générale de ce phénomène ne semble avoir été donnée jusqu'à présent ([1]).

OXYDATION THERMIQUE, DÉGRADATION OXYDANTE ET PYROLYSE INDUITE

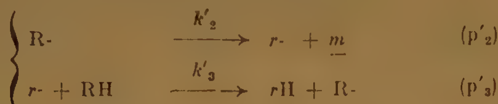
Il est admis par la plupart des auteurs (UBBELOHDE, JOST, NORRISH, LEWIS et VON ELBE, WALSH, HINSHELWOOD, MULCAHY...) ([2]) que l'*oxydation thermique lente, en phase gazeuse,* d'une substance

organique RH est généralement une *réaction en chaînes par radicaux libres*, dont la propagation relève des processus :



$$\begin{cases} R\text{-} + O_2 \xrightarrow{k_2} RO_2\text{-} & (p_2) \\ RO_2\text{-} + RH \xrightarrow{k_3} \underline{RO_2H} + R\text{-} & (p_3) \end{cases}$$

Par ailleurs, de nombreux faits expérimentaux montrent que, souvent, la *décomposition* d'une substance organique RH implique également un *mécanisme en chaînes par radicaux libres*, dont les processus de propagation sont (3) :



$$\begin{cases} R\text{-} \xrightarrow{k'_2} r\text{-} + \underline{m} & (p'_2) \\ r\text{-} + RH \xrightarrow{k'_3} \underline{rH} + R\text{-} & (p'_3) \end{cases}$$

m et *r*H représentant des molécules et *r*- un radical plus simple que R-.

Aux températures (100 à 400° C environ) auxquelles ont été étudiées les oxydations lentes en phase gazeuse, la plupart des substances organiques *pures* sont stables thermiquement, mais de nombreux radicaux R-, une fois formés, sont susceptibles de se décomposer.

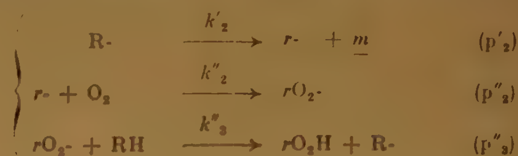
Par conséquent, on est amené logiquement à admettre que, dans la réaction thermique lente d'une substance organique avec l'oxygène, le radical R peut réagir de deux façons :

1) fixer une molécule O_2 et propager la chaîne d'*oxydation* (stoechiométrie : $RH + O_2 = RO_2H$) par les processus susdits p_2 et p_3 ;

2) se décomposer en une molécule *m* et un radical plus simple *r*- qui a lui-même la possibilité de propager l'une ou l'autre des chaînes suivantes :

a) la chaîne de *pyrolyse induite* (stoechiométrie $RH = m + rH$) par les processus susdits p'_2 et p'_3 ;

b) la chaîne que nous proposons d'appeler « *dégradation oxydante* », car sa stoechiométrie ($RH + O_2 = m + rO_2H$) conduit à un produit de dégradation (*m*) de la substance initiale RH en même temps qu'à l'hydroperoxyde rO_2H ; les processus de propagation de cette chaîne seraient :



$$\begin{cases} R\text{-} \xrightarrow{k'_2} r\text{-} + \underline{m} & (p'_2) \\ r\text{-} + O_2 \xrightarrow{k''_2} rO_2\text{-} & (p''_2) \\ rO_2\text{-} + RH \xrightarrow{k''_3} \underline{rO_2H} + R\text{-} & (p''_3) \end{cases}$$

Compte tenu de la nature des produits initiaux (O_2 et RH), une dernière possibilité s'offre enfin au radical R- : celle de réagir avec RH ; mais ceci conduit à la réaction d'échange :



$$R\text{-} + RH \longrightarrow RH + R\text{-}$$

qui régénère simplement le radical R-.

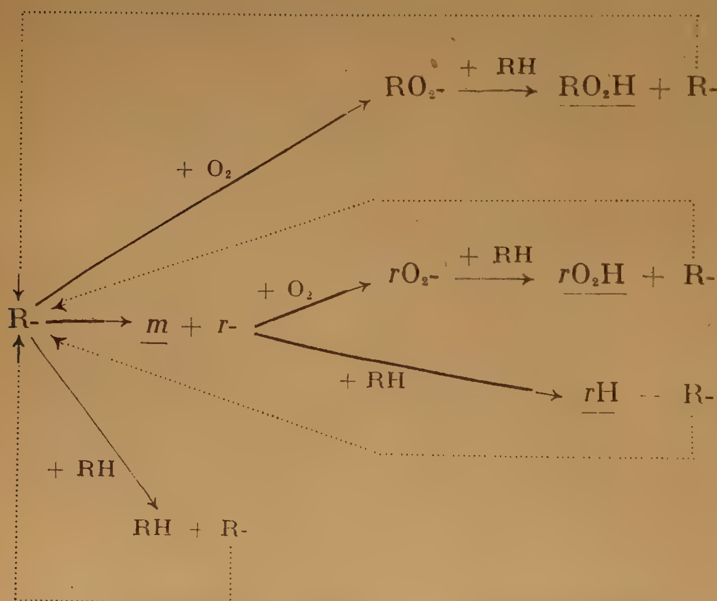


TABLEAU I

Oxydation, dégradation oxydante et décomposition induite d'une substance organique.

Il semble bien que nous ayons ainsi considéré toutes les possibilités de réactions en chaînes que peut propager le radical R-. Ces diverses chaînes sont représentées schématiquement dans le tableau I.

Nous avons seulement supposé qu'un radical $\mathcal{R}$- (R-, r-, RO_2- ou rO_2-) ne peut réagir avec RH qu'en lui enlevant un atome d'hydrogène :



$$\mathcal{R}\text{-} + RH \longrightarrow \mathcal{R}H + R\text{-}$$

Notons dès maintenant que si RH représente une molécule organique non saturée, un radical $\mathcal{R}$- peut également réagir avec celle-ci en se fixant sur la liaison double pour donner un radical plus lourd :



$$\mathcal{R}\text{-} + RH \longrightarrow \mathcal{R}\text{-}(RH)\text{-}$$

Cette possibilité nouvelle de réaction, qu'offrent les substances éthyléniques en particulier, sera examinée plus loin (cf. tableau II).

A l'instant t de la réaction, le rapport u des vitesses des processus p'_2 et p_2, c'est-à-dire l'importance *relative* de l'ensemble des réactions de pyrolyse induite et de dégradation oxydante par rapport à la réaction d'oxydation proprement dite s'écrit :

$$u = \frac{k'_2}{k_2(O_2)}$$

Quant à l'importance *relative*, à l'instant t, de la pyrolyse induite comparée à la dégradation oxydante, elle est donnée par le rapport w des vitesses des processus p'_3 et p''_2 :

$$w = \frac{k'_3\,(RH)}{k''_2\,(O_2)}$$

Les rapports u et w sont fonctions de la nature de la substance organique RH et des conditions expérimentales (température et concentrations). Pour une substance organique donnée, *u et w augmentent avec la température;* en effet, de nombreux arguments permettent de penser que les énergies d'activation E_2 et E''_2 des processus p_2 ($R\text{-} + O_2 \rightarrow RO_2\text{-}$) et p''_2 ($r\text{-} + O_2 \rightarrow rO_2\text{-}$) sont très petites (4) (*), de sorte que l'on aurait :

$$E'_2 > E_2 \quad \text{et} \quad E'_3 > E''_2$$

D'autre part, *u et w croissent évidemment quand la concentration de O_2 diminue; w augmente en outre avec la concentration de RH.*

(*) Du fait de leurs énergies d'activation E_2 et E''_2 très faibles, les processus p_2 et p''_2 seraient relativement aisés ; en fait, il semble bien que des facteurs stériques petits (de l'ordre de 10^{-3}) (5) tendent généralement à diminuer les importances relatives de l'oxydation proprement dite et de la dégradation oxydante par rapport à la pyrolyse induite. Notons que les processus inverses de p_2 et p''_2 :



$$RO_2\text{-} \longrightarrow R\text{-} + O_2$$
$$rO_2\text{-} \longrightarrow r\text{-} + O_2$$

auraient les mêmes effets.

Les concentrations de RH et de O_2 variant au cours d'une expérience, il en est de même des rapports u et w, c'est-à-dire des importances relatives des trois chaînes. En particulier, l'importance relative de l'ensemble des réactions de dégradation oxydante et de pyrolyse induite par rapport à l'oxydation tend à augmenter en fonction du temps, puisque u augmente du fait de la consommation d'oxygène ; si, dès l'instant initial, u est très grand devant 1, il le demeure *a fortiori* pendant toute l'expérience.

Lorsque u est de l'ordre de grandeur de 1, l'oxydation d'une part, l'ensemble « pyrolyse induite et dégradation oxydante » d'autre part, ont des importances comparables.

Par contre, dans les conditions extrêmes où u est, soit très petit, soit très grand devant 1, la chaîne d'oxydation est respectivement prépondérante ou négligeable devant les deux autres chaînes. Nous allons tout d'abord examiner ces deux cas limites qui sont les plus simples.

A. — Cas limites.

1) *u très petit devant* 1 : pyrolyse induite et dégradation oxydante de RH sont d'importances négligeables vis-à-vis de son oxydation. Pour ce cas, nous avons proposé et étudié (6) un mécanisme qui explicite les processus d'initiation et de rupture de la chaîne d'oxydation et qui permet de rendre compte des caractéristiques cinétiques d'*oxydation thermique lente* d'assez nombreuses substances organiques gazeuses, en particulier de l'acétaldéhyde (7) (*).

2) *u très grand devant* 1 : pyrolyse induite et dégradation oxydante sont alors prépondérantes et il ne se forme pratiquement plus d'hydroperoxyde RO_2H ; par contre, m, rH et rO_2H prennent naissance et, généralement, il se forme, en volume, plus de molécules m que de molécules rH, car m est engendré par deux chaînes tandis que rH ne naît que dans la seule chaîne de pyrolyse induite.

Si, en outre, w est très grand devant 1, seule subsiste pratiquement la réaction de *pyrolyse induite* : l'oxygène n'intervient plus que dans l'initiation des chaînes de décomposition par le processus : $RH + O_2 \rightarrow HO_2\text{-} + R\text{-}$; il ne se forme plus d'hydroperoxyde RO_2H ou rO_2H et il naît autant de rH que de m.

Pour un corps RH donné, les conditions expérimentales favorables à ce cas extrême (u et w très

(*) Des mécanismes comportant les mêmes types de processus de propagation et de rupture permettent également d'interpréter l'oxydation photochimique de CH_3CHO gazeux et l'oxydation (thermique, photochimique ou « catalytique ») *en phase liquide*, d'hydrocarbures éthyléniques et d'aldéhydes, à des températures voisines ou inférieures à 30° C (cf.[6]).

grands devant 1) sont une haute température, une faible concentration de O_2 et une forte concentration de RH.

Il a été constaté effectivement que des traces d'oxygène sont capables d'induire la décomposition thermique de nombreuses substances organiques gazeuses. LETORT ([8]) a été le premier à mettre expérimentalement en évidence ce phénomène (avec l'acétaldéhyde) ; l'étude de cette pyrolyse induite a été faite ([7], [9]) et l'un de nous a proposé un mécanisme détaillé qui explicite les processus d'initiation et de rupture de la chaîne de décomposition et qui permet de rendre compte des caractères complexes de cette réaction ([7]). L'induction, par des traces d'oxygène, de la décomposition thermique du butane normal a également été étudiée ([10]).

B. — Cas intermédiaire (u de l'ordre de grandeur de 1).

Si u n'est ni très petit, ni très grand devant l'unité, le radical R- peut propager, avec des probabilités comparables, l'une ou l'autre des trois chaînes (oxydation, dégradation oxydante, décomposition induite) qui se font alors mutuellement concurrence (*).

Un radical R- né dans un processus d'initiation peut commencer, par exemple, par propager la chaîne d'oxydation, puis le radical R- issu du xeme maillon de cette chaîne peut réagir différemment et propager un certain nombre de maillons de l'une des deux autres chaînes, et ainsi de suite.

La « chaîne globale complexe » qui en résulte comporte donc un certain nombre de « motifs » représentatifs de chacun des trois types de chaînes ; elle se propage jusqu'à ce qu'un processus de rupture vienne l'interrompre.

A considérer la littérature, il semble bien que les conditions dans lesquelles a été étudiée la réaction thermique lente, en phase gazeuse, de l'oxygène avec les substances organiques (en particulier les hydrocarbures saturés) correspondent fréquemment à ce cas intermédiaire où la valeur de u, au cours d'une expérience, est en moyenne de l'ordre de grandeur de 1.

Cette notion de concurrence entre plusieurs chaînes permet en effet de rendre compte de nombreux faits expérimentaux.

1) Il a été observé fréquemment qu'aux produits d'oxydation se trouvent mêlés les produits de décomposition (m et rH) de la substance organique bien que l'oxydation soit effectuée à des températures auxquelles la pyrolyse normale du produit pur n'est pas sensible ([1], [2], [11]). C'est ainsi que des hydrocarbures éthyléniques et de l'hydrogène prennent généralement naissance dans l'oxydation des hydrocarbures saturés, en quantité d'autant plus importante, par rapport aux produits d'oxydation, que la température est plus élevée et la concentration de O_2 plus faible ([11]).

De plus, dans ces exemples, le nombre de molécules RH consommées en moyenne par molécule O_2 est généralement plus élevé que celui qu'on attendrait d'une simple réaction d'oxydation.

2) Dans une réaction qui relèverait du mécanisme proposé, la pression totale P du mélange réagissant serait évidemment fonction, à la fois, des processus d'oxydation, de dégradation oxydante et de pyrolyse induite.

Or, une oxydation proprement dite conduirait, initialement au moins, à une diminution de P ($RH + O_2 = RO_2H$), suivie éventuellement d'une augmentation de P (décomposition de RO_2H) ; dans une dégradation oxydante, la pression P demeurerait tout d'abord constante ($RH + O_2 = m + rO_2H$), puis augmenterait éventuellement (décomposition de rO_2H), alors qu'une pyrolyse induite pure ($RH = m + rH$) conduirait constamment à une augmentation de P.

Si oxydation, dégradation oxydante et pyrolyse induite sont concomitantes, la courbe représentative des variations de la pression en fonction du temps est la résultante de ces trois réactions simultanées ; il est alors clair que des mesures manométriques ne peuvent permettre, à elles seules, d'élucider le mécanisme. Faisons observer toutefois que la courbe résultante de pression aura nécessairement une forme en S et présentera, par suite, un point d'inflexion pour lequel la vitesse d'augmentation de pression dP/dt passera par un maximum ρ_{max} (fig. 1).

Cette allure de courbe a effectivement été souvent observée et la caractéristique cinétique la plus fréquemment rapportée par les auteurs est précisément ρ_{max} ([12]).

3) Considérons une expérience de réaction thermique entre O_2 et une substance organique RH donnée et supposons que la température et les concentrations initiales soient telles que, dans nos notations, la valeur de u soit en moyenne, au cours de la manipulation, de l'ordre de grandeur de 1, auquel cas on assiste à une compétition entre oxydation, dégradation oxydante et pyrolyse induite.

Les rapports u et w étant des fonctions croissantes de la température, toutes autres choses égales par

(*) Le phénomène de concurrence ne peut être clairement apparent expérimentalement que lorsque u est compris entre 0,1 et 10 environ ; c'est ce que nous entendons par « u de l'ordre de grandeur de 1 ».

ailleurs, la chaîne de pyrolyse induite tend à devenir prépondérante à haute température, tandis qu'à basse température, la chaîne d'oxydation tend au contraire à subsister pratiquement seule.

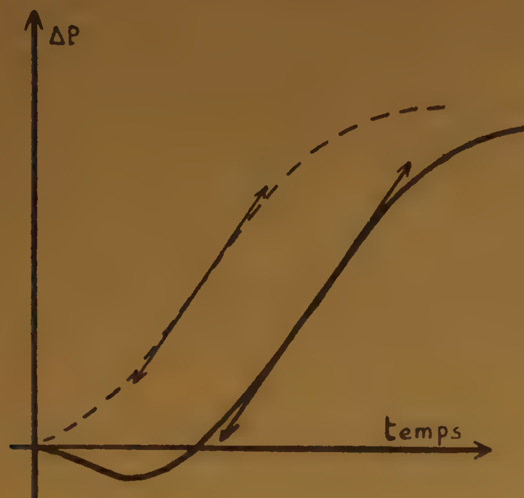


Fig. 1.

Dans une telle réaction, la courbe représentative des variations de la pression en fonction du temps se déforme donc quand la température varie.

En particulier, la vitesse ρ_{max}, précédemment définie, varie de façon complexe avec la température. Dans les conditions extrêmes de basse température (oxydation prépondérante) et de haute température (pyrolyse induite prépondérante) considérées isolément, ρ_{max} augmenterait de façon monotone avec la température (fig. 2).

Les deux branches de courbes I et II correspondant à ces cas limites se raccordent dans la zone de températures intermédiaires où les trois types de chaînes interviennent concomitamment.

Le long de ce raccordement, selon la nature de la substance organique considérée et selon les concentrations initiales, ρ_{max} peut soit croître constamment avec la température (*a*), soit présenter une décroissance momentanée (*b*), soit enfin rester pratiquement constant dans un domaine étroit de température.

Or, les allures de courbes schématisées sur la figure 2 ont précisément été observées fréquemment, en particulier avec les hydrocarbures saturés ([12]).

* * *

Dans tout ce qui précède, nous avons surtout fixé notre attention sur les processus de propagation des différentes chaînes issues du radical R- ; les dits processus rendent compte de la présence, parmi les produits de réaction, des substances RO_2H, rO_2H, *m* et *r*H.

Mais il est clair que d'autres processus interviennent également. Il convient de les examiner.

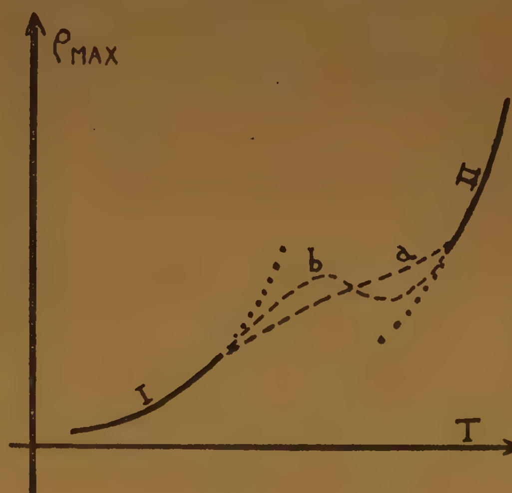


Fig. 2.

1) La réaction démarre vraisemblablement grâce au processus bimoléculaire d'initiation des chaînes :


$$RH + O_2 \longrightarrow HO_2\text{-} + R\text{-} \qquad (i_1)$$

suivi très probablement du processus :


$$HO_2\text{-} + RH \longrightarrow \underline{H_2O_2} + R\text{-} \qquad (t)$$

qui rend compte de la présence d'eau oxygénée effectivement observée par divers auteurs parmi les produits de réaction ; il naîtrait ainsi une molécule H_2O_2 par molécule O_2 consommée dans l'initiation i_1.

2) Les processus de rupture des chaînes donnent naissance à des substances moléculaires T ; certaines d'entre elles peuvent apparaître en quantités appréciables si l'une des chaînes devient courte.

3) Enfin, certaines des substances moléculaires formées dans la réaction thermique entre RH et O_2 peuvent donner lieu à des réactions ultérieures :

a) les substances peroxydiques (H_2O_2, RO_2H, rO_2H et éventuellement certaines molécules T (*)) sont susceptibles de se décomposer en donnant naissance à des radicaux libres (initiateurs de nouvelles chaînes) et à des molécules M ;

b) les molécules M, *m*, *r*H et T peuvent, à leur tour, réagir avec O_2.

(*) Certains processus de rupture de chaînes peuvent, en effet, donner naissance à des peroxydes :


exemple : $2\ RO_2\text{-} \longrightarrow R\text{-}O\text{-}O\text{-}R + O_2$

A considérer l'ensemble des processus d'initiation, de propagation et de rupture, c'est-à-dire la réaction globale, les idées précédemment développées suggèrent les deux remarques suivantes :

A. — Lorsque *u* est de l'ordre de grandeur de 1, le mécanisme réactionnel est très complexe, puisqu'il comporte trois types de chaînes, impliquant au total quatre radicaux porteurs de chaînes (R-, *r*-, RO_2- et rO_2-) ; le nombre des processus d'initiation (*) et de rupture des chaînes, *a priori* possibles, est alors très grand et la confrontation avec l'expérience du schéma cinétique détaillé est extrêmement difficile.

Mais *le mécanisme se simplifie énormément dans les cas extrêmes,* où seule subsiste pratiquement, soit la chaîne d'oxydation, soit la chaîne de pyrolyse induite ; pour ces deux cas limites, nous avons proposé et étudié des schémas cinétiques détaillés, qui rendent compte des résultats expérimentaux, en particulier pour l'acétaldéhyde ([6], [7]).

B. — Si l'on part d'un mélange initial beaucoup plus riche en substance organique RH qu'en oxygène, la réaction de pyrolyse induite peut se poursuivre lorsque tout l'oxygène moléculaire a été consommé, si certaines des substances peroxydiques formées pendant la réaction entre RH et O_2 se décomposent en radicaux libres ; ceux-ci continuent, en effet, à initier la pyrolyse induite de la substance organique RH en excès.

Si, en outre, les conditions expérimentales sont telles que, dès l'instant initial, les rapports *u* et *w* soient tous deux très grands devant 1, il ne se forme pratiquement pas d'hydroperoxydes RO_2H et rO_2H ; l'oxygène ne sert qu'à initier les chaînes de pyrolyse induite par le processus i_1 et se trouve par suite transformé intégralement en H_2O_2. Dans ce cas, la pyrolyse induite de RH, tout d'abord initiée par O_2 (processus i_1), peut, si la température est suffisante, se poursuivre lorsqu'il n'y a plus d'oxygène moléculaire, initiée alors par la décomposition thermique de H_2O_2 en radicaux libres :



$$H_2O_2 + Z \longrightarrow 2 - OH + Z$$

Nous pensons avoir mis en évidence ce phénomène dans le cas particulier de l'acétaldéhyde ([7], [8]).

CAS D'UNE SUBSTANCE NON SATURÉE

Jusqu'ici, nous avons supposé qu'un radical $\mathcal{R}$- (R-, *r*-, RO_2- ou rO_2-) ne peut réagir avec RH qu'en lui enlevant un atome d'hydrogène :



$$\mathcal{R}\text{-} + RH \longrightarrow \mathcal{R}H + R\text{-}$$

Mais, comme nous l'avons déjà annoncé, si RH représente une molécule organique non saturée, éthylénique par exemple, un radical $\mathcal{R}$- peut également se fixer sur la liaison double de RH pour donner un radical plus lourd $\mathcal{R}$-(RH)-, qui est à son tour susceptible de fixer une nouvelle molécule RH et ainsi de suite *(polymérisation induite)* :



$$\mathcal{R}\text{-} + RH \longrightarrow \mathcal{R}\text{-}(RH)\text{-}$$



$$\mathcal{R}\text{-}(RH)\text{-} + RH \longrightarrow \mathcal{R}\text{-}(RH)_2\text{-}$$



$$\mathcal{R}\text{-}(RH)_i\text{-} + RH \longrightarrow \mathcal{R}\text{-}(RH)_{i+1}\text{-}$$

Enfin, au lieu de réagir avec RH, un radical tel que $\mathcal{R}$-$(RH)_i$- peut fixer une molécule O_2 ; le radical peroxydique ainsi formé peut fixer une molécule RH et ainsi de suite. Cette chaîne conduit à une *copolymérisation de RH avec* O_2 :



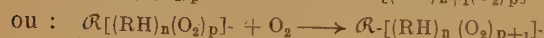
$$\mathcal{R}\text{-}(RH)_i\text{-} + O_2 \longrightarrow \mathcal{R}\text{-}(RH)_i\text{-O-O-}$$



$$\mathcal{R}\text{-}(RH)_i\text{-O-O-} + RH \longrightarrow \mathcal{R}\text{-}(RH)_i\text{-O-O-}(RH)\text{-}$$



$$\mathcal{R}[(RH)_n(O_2)_p]\text{-} + RH \longrightarrow \mathcal{R}\text{-}[(RH)_{n+1}(O_2)_p]\text{-}$$



ou : $$\mathcal{R}[(RH)_n(O_2)_p]\text{-} + O_2 \longrightarrow \mathcal{R}\text{-}[(RH)_n(O_2)_{p+1}]\text{-}$$

Ainsi, en outre des types de chaînes rassemblées dans le tableau I, une substance organique RH non saturée peut donner lieu à deux nouveaux genres de chaînes.

En particulier, si dans les conditions d'expérience, le radical R- ne se décompose pratiquement pas avant de réagir avec O_2 ou RH, seules subsisteront, à côté de la chaîne d'oxydation, celles de copolymérisation et de polymérisation induite (cf. tableau II).

Ce fait, fréquemment observé en phase liquide, est bien connu des spécialistes de la polymérisation. Nous voulons souligner qu'il ne représente qu'un cas particulier de la conception plus générale que nous venons d'exposer dans les paragraphes précédents. C'est ainsi qu'on remarquera la grande analogie formelle qui existe entre les chaînes de copolymérisation et de polymérisation induite (tableau II) et, respectivement, les chaînes de dégradation oxydante et de pyrolyse induite (tableau I) ; la différence essentielle réside dans le fait que les chaînes de copolymérisation et de polymérisation laissent, par les macromolécules qu'elles forment, une trace matérielle (le degré de polymérisation ne représentant pas nécessairement la longueur de la chaîne cinétique, s'il intervient des processus de transfert de chaînes).

Ces nouvelles chaînes peuvent se manifester aussi bien en phase gazeuse qu'en phase liquide.

De façon analogue à ce que nous avons dit à propos d'une molécule RH saturée, on prévoit que,

(*) L'initiation des chaînes peut être due, non seulement au processus i_1, mais encore à la décomposition en radicaux libres de certaines des substances peroxydiques formées au cours de la réaction.

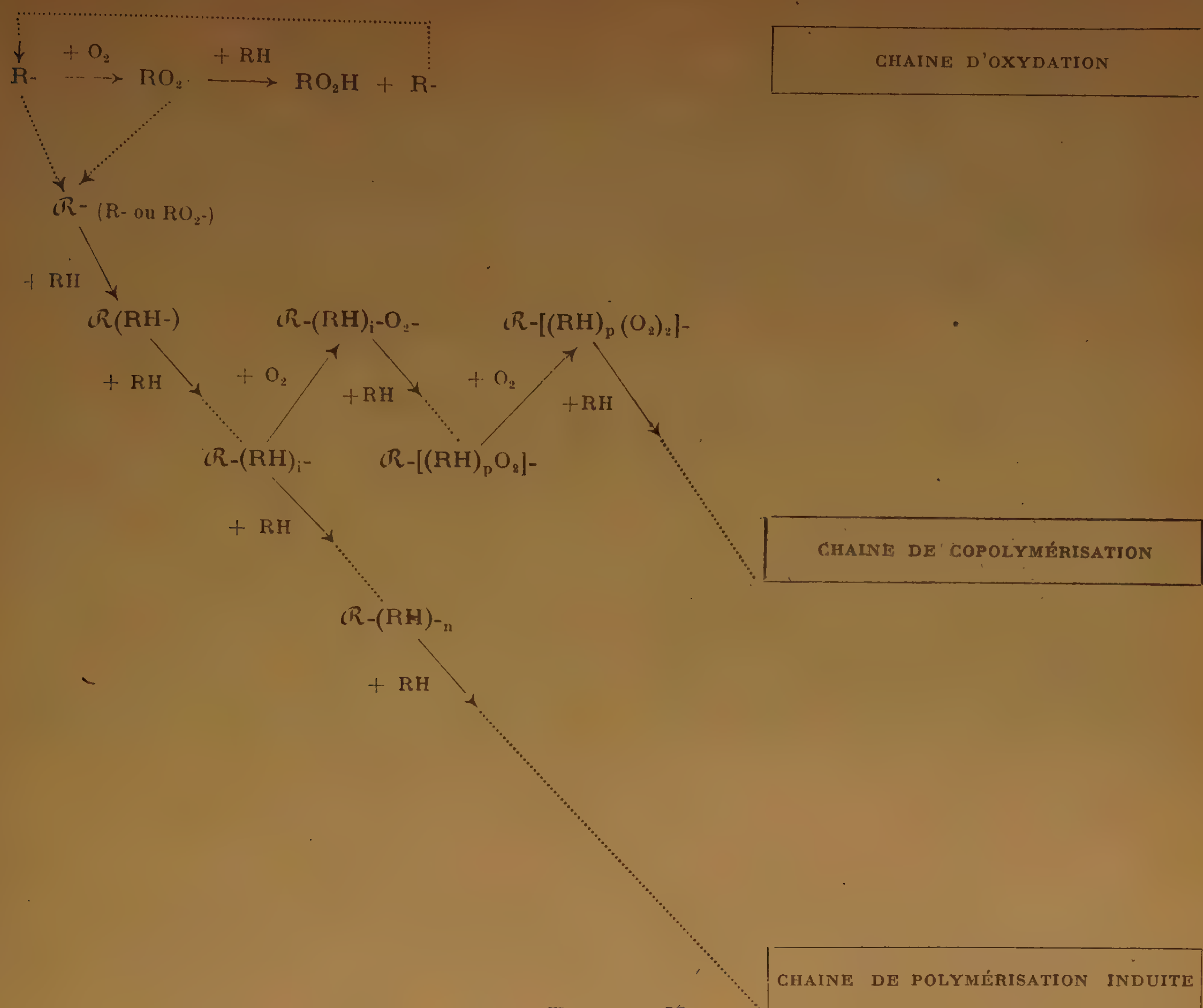


TABLEAU II

Oxydation, copolymérisation avec O_2 et polymérisation induite d'une substance organique non saturée.

dans des conditions extrêmes (de température et de concentrations relatives de RH et de O_2), une chaîne (oxydation ou polymérisation induite) puisse devenir prépondérante devant les deux autres.

Il a été effectivement observé que des traces d'oxygène peuvent induire considérablement la polymérisation thermique de substances organiques telles que l'éthylène gazeux [14], alors que leur oxydation, à des concentrations relatives d'oxygène notables, n'est généralement accompagnée que d'une polymérisation peu importante ou négligeable.

Notons enfin que, si l'on part d'un mélange beaucoup plus riche en substance organique qu'en oxygène, les réactions d'oxydation et de copolymérisation cesseront évidemment dès qu'il n'y aura plus d'oxygène moléculaire dans le milieu, mais la polymérisation induite de la molécule non saturée RH pourra *éventuellement* continuer, initiée alors par la décomposition en radicaux libres de substances peroxydiques formées pendant la réaction entre RH et O_2. Mais il convient de remarquer que, *contrairement à l'opinion généralement admise* [3, 13], il n'est pas nécessaire de faire appel à l'instabilité d'un peroxyde organique pour expliquer l'effet inducteur de l'oxygène sur une polymérisation thermique (ou sur une pyrolyse) ; nous avons même vu que, dans certaines conditions (traces de O_2), il ne se formerait pratiquement pas d'hydroperoxyde organique, tout l'oxygène se retrouvant sous forme d'eau oxygénée après avoir donné naissance à des radicaux libres initiateurs de chaînes.

COMPARAISON ENTRE LA RÉACTION THERMIQUE ET LA RÉACTION PHOTOCHIMIQUE OU INDUITE

Pourvu que la réaction soit effectuée à une température à laquelle la substance organique RH pure est thermiquement stable, l'initiation des chaînes dans la réaction thermique, que nous avons jusqu'ici exclusivement examinée, est due à la présence d'oxygène à l'instant initial ; en absence d'oxygène aucune chaîne ne pourrait démarrer.

On sait par ailleurs qu'il est fréquemment possible d'induire l'oxydation d'une substance organique, soit par irradiation, soit par addition systématique de petites quantités d'une troisième substance C qui se décompose facilement en radicaux libres. Bien qu'effectuée à des températures basses auxquelles l'oxydation thermique est insensible, la *photo-oxydation* ou l'*oxydation induite* d'une substance organique RH peut être également accompagnée des quatre autres réactions en chaînes qui figurent deux à deux dans les tableaux I et II, puisque celles-ci sont indépendantes de la nature du processus d'initiation. Mais dans ces réactions, contrairement à ce qui se passe dans la réaction thermique précédemment examinée, l'oxygène n'intervient pas dans l'initiation des chaînes.

Les tableaux I et II permettent également de prévoir l'influence de l'oxygène sur la décomposition en chaînes (ou la polymérisation) d'une substance, induite par irradiation ou par addition d'un inducteur C. En effet, dans ces réactions, l'addition (systématique ou fortuite) d'oxygène ne peut conduire qu'à une consommation de radicaux libres par O_2 (avec formation de substances peroxydiques), c'est-à-dire à une *inhibition* de la décomposition (ou polymérisation) photochimique ou induite, du moins si les peroxydes formés sont stables à la température de l'expérience (*). En utilisant des concentrations croissantes d'oxygène, la réaction tend à se transformer en une oxydation photochimique ou induite.

On rejoint ainsi l'interprétation donnée fréquemment pour expliquer l'effet inhibiteur de O_2 sur de nombreuses polymérisations photochimiques ou induites ([13]).

On comprend, en outre, facilement pourquoi l'oxygène est capable d'inhiber la décomposition photochimique ou induite d'une substance, alors qu'à plus haute température, des traces de O_2 peuvent induire la décomposition thermique de cette même substance ([8]).

CONCLUSIONS

1. — *La notion de concurrence* entre plusieurs mécanismes impliquant un même radical porteur de chaînes (tableaux I et II) permet d'expliquer et de relier rationnellement entre eux de nombreux faits expérimentaux, complexes et variés, parfois d'apparence contradictoire, qui ont été observés lorsqu'une substance organique réagit avec l'oxygène.

Elle permet, en effet, de prévoir que l'oxygène peut jouer des rôles fort différents :

a) oxyder RH ;

b) inhiber la décomposition (ou polymérisation) photochimique ou induite de RH ;

c) induire la décomposition (ou polymérisation) thermique de RH ;

d) conduire à la dégradation oxydante de RH (ou copolymériser avec RH).

La *nature* de la réaction prépondérante observée dépend des conditions expérimentales (nature de la substance organique, température, concentrations de O_2 et de RH, présence ou absence d'un inducteur ou d'une irradiation photochimique).

2. — Les considérations développées dans le présent travail suggèrent de nombreuses expériences nouvelles. Plus particulièrement, en raison de la grande complexité réactionnelle que peut entraîner la compétition entre les divers mécanismes en chaînes des tableaux I et II, il nous semble très important, pour analyser la cinétique de la réaction *thermique* entre O_2 et une substance organique, de se placer dans des conditions *extrêmes* de température et de concentrations, afin de faire apparaître et d'étudier isolément, chaque fois que ceci est possible (**), les deux réactions *limites* :

a) oxydation thermique pure, d'une part ;

b) pyrolyse (ou polymérisation) induite, d'autre part.

(*) Si l'une des substances peroxydiques formées se décompose en radicaux libres, l'addition de O_2 aura un effet global complexe sur la réaction de décomposition (ou de polymérisation), celle-ci étant inhibée par O_2 moléculaire, mais accélérée par un peroxyde formé.

(**) Il n'est pas certain, *a priori*, que pour toute substance organique, on puisse *commodément* isoler et étudier ces deux réactions limites : en effet, l'une d'elles pourra nécessiter pour son isolement des conditions expérimentales (température et concentrations) difficilement réalisables, ou bien, une fois isolée, elle pourra être d'une étude difficile soit parce qu'elle est alors très lente ou très rapide, soit encore parce que les chaînes de la réaction induite sont alors très courtes.

Par un choix judicieux des conditions opératoires, ces deux types extrêmes de réactions ont pu être pratiquement isolés et étudiés dans le cas particulier de l'acétaldéhyde ([6] à [9]) ; pour cette substance, il reste inversement à étudier, comme on s'y emploie dans ce laboratoire, la réaction thermique entre CH_3CHO et O_2 dans des conditions expérimentales intermédiaires.

3. — La concurrence entre plusieurs mécanismes ayant un porteur de chaînes commun ne se rencontre pas que dans la réaction d'une vapeur organique avec l'oxygène.

Elle semble également se manifester en particulier lorsqu'on fait réagir une substance organique avec un halogène. En effet, l'halogénation thermique d'une substance organique gazeuse est fréquemment accompagnée d'une dégradation de celle-ci ([15]), bien que la réaction soit effectuée à des températures auxquelles la substance pure est stable thermiquement. En utilisant une concentration d'halogène notable et une température modérée, on parvient à rendre la réaction d'halogénation prépondérante : $RH + X_2 = RX + XH$. Il est bien connu par ailleurs qu'un halogène est capable d'inhiber la photolyse en chaînes d'une substance organique (à condition, bien entendu, que l'halogène ne soit pas dissocié en atomes par la radiation utilisée), alors qu'à plus haute température, des traces d'halogène peuvent, au contraire, induire la pyrolyse de cette même substance ([3]). L'analogie (*) entre ces faits et ceux qu'on rencontre dans les réactions avec O_2 est évidente.

Notons enfin que la méthode récente de préparation de « copolymères greffés », à partir d'un polymère et d'un monomère, offre un autre exemple de compétition entre deux réactions ayant un porteur de chaînes commun (ici un macroradical), à savoir le greffage et la dépolymérisation du polymère ([16]).

L'un de nous (A. C.) remercie tout particulièrement l'Institut Français du Pétrole pour la bourse de recherches dont il dispose.

(*) Il faut noter toutefois qu'à l'inverse de O_2, un halogène ne peut pas copolymériser avec une substance éthylénique ; mais il peut donner lieu à une réaction d'addition :



$$R'.CH{:}CH.R'' + X_2 = R'.CHX.CHX.R''$$

Les différences de comportement entre l'oxygène et un halogène tiennent essentiellement au fait que la molécule paramagnétique O_2 peut être considérée comme un biradical -O-O-, dans lequel les deux atomes O sont solidement liés et qui se fixe en bloc sur un radical R- pour donner un radical peroxydique R-O-O- alors que la molécule X_2, dans laquelle les deux atomes X sont liés assez faiblement, sature le radica R- en lui cédant un atome X :



$$R\text{-} + X_2 \rightarrow RX + X\text{-}$$

RÉFÉRENCES

(1) Cf. « General Discussion on Oxidation », *Trans. Far. Soc.* (1946), **42** : Walsh (A. D.), p. 274 et Prettre (M.), p. 281.

(2) Cf., par exemple : Jost (W.). — *Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen*, Springer, Berlin (1939), pp. 361-490.
Walsh (A. D.). — *Trans. Far. Soc.* (1946), **42**, 269 ; (1947), **43**, 297, 305.
Lewis (B.) et Von Elbe (G.). — *Combustion, Flames and Explosions of Gases*, Acad. Press, New-York (1951), pp. 94-186.

(3) Cf. Steacie (E. W. R.). — *Atomic and Free Radical Reactions*, Reinhold Publ. Corp., New-York (1946).

(4) Cf., par exemple : Bolland (J. L.). — *Quarterly Rev.* (1949), **3**, 1.
Frank (C. E.). — *Chem. Rev.* (1950), **46**, 155.

(5) Cf., par exemple : Marcotte (F. B.) et Noyes (W. A. jr.). — *J. Am. Chem. Soc.* (1952), **74**, 783.

(6) Niclause (M.). — *J. de Chimie phys.* (1952), **49**, 157.
Niclause (M.) et Combe (A.). — Sous presse.

(7) Niclause (M.). — *Thèse*, Nancy (à paraître prochainement).

(8) Letort (M.). — *Comptes Rendus* (1933), **197**, 1042 ; (1935), **200**, 312 ; *J. de Chimie phys.* (1937), **34**, 428.

(9) Niclause (M.) et Letort (M.). — *Comptes Rendus* (1948), **226**, 77 ; *Rev. Inst. Fr. Pétrole* (1949), **4**, 319.

(10) Rice (F. O.) et Polly (O. L.). — *Trans. Far. Soc.* (1939), **35**, 850.
Maizus (Z. K.), Markovich (V. G.) et Neiman (M. B.). — *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.* (1949), **66**, 1121 ; *Chem. Abstr.* (1949), **43**, 7309.

(11) Cf., par exemple : Pease (R. N.). — *J. Am. Chem. Soc.* (1929), **51**, 1839.
Garner (F. H.) et Petty (D. S.). — *Trans. Far. Soc.* (1951), **47**, 877.
Chernyak (N. Ya.) et Shtern (V. Ya.). — *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.* (1951), **78**, 91 ; *Chem. Abstr.* (1951), **45**, 6907.

(12) Cf., par exemple : Pease (R. N.). — « Equilibrium and Kinetics of Gas Reactions », Princeton Univ. Press, Princeton (1942), p. 210, *Colloque Intern. Cinétique*, Paris (1948), *Discussion Far. Soc.* « The Labile Molecule » (1947).
Mulcahy (M. F. R.). — *Trans. Far. Soc.* (1949), **45**, 537.
Antonovskii (V. L.) et Shtern (V. Ya.). — *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.* (1951), **78**, 303 ; *Chem. Abstr.* (1951), **45**, 7859.

(13) Cf., par exemple : BAWN (C. E. H.). — *The Chemistry of High Polymers*, Interscience, New-York (1948), pp. 57-63.
KÜCHLER (L.). — *Polymerisationskinetic*, Springer, Berlin (1951), pp. 127-128 et 147-149.
LAIDLER (K. J.). — *Chemical Kinetics*, Mac Graw Co, New-York (1950), pp. 358-359.

(14) STORCH (H. H.). — *J. Am. Chem. Soc.* (1934), **56**, 374. Cf. aussi LENHER (S.). — *J. Am. Chem. Soc.* (1931), **53**, 3752.

(15) Cf., par exemple : MAC BEE (E. T.) et coll. — *Ind. Eng. Chem.* (1949), **41**, 799.
HIRSCHKIND (W.). — *Ind. Eng. Chem.* (1949), **41**, 2749.

(16) Cf. SMETS (G.) et CLAESEN (M.). — *J. Polymer Sci.* (1952), **8**, 289.

Faculté des Sciences de Nancy,

Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques.

LES POIDS MICELLAIRES ET LES PROPRIÉTÉS D'ASSOCIATION DES AGENTS SUPERFICIELLEMENT ACTIFS EN C_{12} (**)

par H. B. KLEVENS (*)

Laboratoire de Chimie Physique, Institut Pasteur, Paris

Manuscrit reçu le 1-10-52

SOMMAIRE

La faible différence de longueur de chaîne entre le chlorure de dodécylammonium et le dodécanate de potassium peut expliquer les différences de leurs concentrations critiques de micelles, mais est insuffisante pour rendre compte des différences importantes trouvées dans les paramètres de rayons X, le pouvoir solvant, le poids micellaire, la sensibilité à l'égard du milieu environnant.

Des études récentes d'ultracentrifugation montrent que la micelle du composé anionique, le dodécanate de potassium, est beaucoup plus petite que celle du composé cationique, le chlorure de dodécylammonium ; que l'effet d'addition d'électrolyte est différent dans les deux systèmes et que les solutions sont monodispersées.

Ces résultats sont utilisés pour étayer l'hypothèse suivant laquelle *le degré d'ordre* est plus faible dans le composé cationique que dans le composé anionique. L'hypothèse de micelles de formes et de dimensions différentes, avec ou sans électrolyte doit être définitivement abandonnée.

Différentes méthodes telles que la mesure de l'indice de réfraction [1], de la conductivité [2, 3], le titrage par absorption de colorant [4] (« dye titration ») et le pouvoir solvant [5] montrent que les concentrations critiques des micelles (C.M.C.) du dodécanate de potassium ($C_{12}K$) et du chlorure de dodécylammonium (D.D.A.) sont très différentes, bien que ces deux composés aient la même chaîne grasse en C_{12} Toutefois, on a récemment montré [6] qu'il était important de comparer non plus le nombre d'atomes de carbone, mais *la longueur totale de l'ion à chaîne paraffinique.*

D'après les tableaux I et II, qui résument les résultats [6], on voit que la chaîne cationique C_{12} de longueur 17,6 Å et la chaîne anionique en C_{13} de longueur 17,8 Å ont la même valeur de C.M.C. Les longueurs de ces ions à longue chaîne ont été calculées à partir des données sur les longueurs des liaisons et sur leurs angles [7].

TABLEAU I

Concentration critique des micelles (C.M.C.) (30° C)

Anionique $CH_3(CH_2)_nCOOK$			Cationique $CH_3(CH_2)_nNH_3Cl$		
n	long. de l'ion superficiellem. actif	C.M.C. (mol. par l.)	*n*	long. de l'ion superficiellem. actif	C.M.C. (mol. par l.)
10	16,6 Å	0,0245	9	15,1 Å	0,050
11	17,8	0,012	11	17,6	0,0135
12	19,1	0,0066			

TABLEAU II

C.M.C. avec addition d'électrolyte (% diminution)

Concentration d'électrolyte	Anionique $CH_3(CH_2)_{10}COOK$	Cationique $CH_3(CH_2)_{11}NH_3Cl$
0,05 M	0,0177 (27 %)	0,0065 (52 %)
0,10 M	0,011 (55 %)	0,0036 (74 %)
0,50 M	0,004 (82 %)	0,0017 (87 %)

Cette influence de la longueur de chaîne sur la C.M.C. est la conséquence directe de notre conception actuelle des divers facteurs dont dépend la formation des micelles, c'est-à-dire l'équilibre entre les forces d'attraction du type VAN DER WAALS, existant entre les chaînes carbonées, et les forces de répulsion entre les portions ionisées des molécules de charge identique.

Puisque un certain nombre de produits détersifs sont formés de molécules non chargées, il serait préférable d'envisager une conception plus générale pour la formation des micelles ; par exemple, un

---

(*) Exchange Advanced Research Scholar under Fulbright Act. U. S. A., 1951, 52. Institut Pasteur, Paris.

(**) Présenté au Colloque des Détersifs à l'Ecole Polytechnique, le 16 février 1952.

équilibre entre les parties hydrophiles et hydrophobes ou encore entre les liaisons d'hydrogène et les forces de VAN DER WAALS.

Les problèmes de pénétration de corps polaires dans les micelles, et les propriétés d'association de détersifs tels que les dérivés des oxydes de polyéthylène ne peuvent être expliqués que par cette dernière manière de considérer les forces qui entrent en jeu dans la formation des micelles.

Cette explication qui souligne l'importance de la longueur de la chaîne pour rendre compte des C.M.C. ne peut être généralisée aux autres propriétés de ces détersifs. La différence de 1,0 Å environ entre le cationique D.D.A. et l'anionique $C_{12}K$ ne peut rendre compte des différences trouvées dans les mesures de conductivité, dans les paramètres cristallins déterminés par les rayons X, les pouvoirs solvants, les poids micellaires et de l'effet beaucoup plus marqué sur le D.D.A. que sur le $C_{12}K$, quand le milieu environnant est modifié.

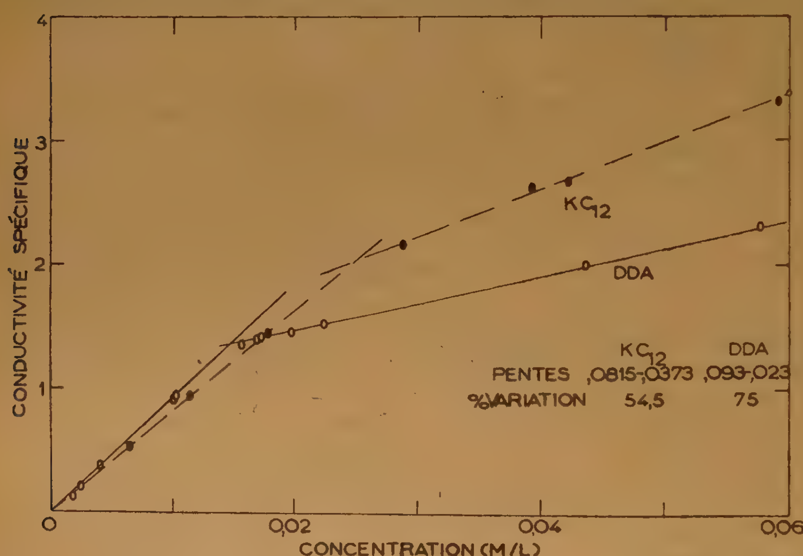


Fig. 1. — Conductivité spécifique du laurate de potassium (KC_{12}) et du chlorure de dodécylammonium (D.D.A.) à 25°.

Nous allons discuter brièvement ces diverses données, puis décrire les déterminations récentes de poids micellaires et proposer une explication possible pour rendre compte de ces différences.

Conductivité.

On a coutume de tracer la courbe des conductivités équivalentes en fonction de la racine carrée de la concentration et d'utiliser les résultats obtenus pour montrer la présence de micelles ayant toutes les dimensions et toutes les formes possibles. Ceci étant établi, on distingue trois zones : 1°) au-dessous de la C.M.C., une zone où le savon agit comme un électrolyte formé d'ions univalents et complètement ionisés ; 2°) une région caractérisée par une chute plus marquée de la conductivité ; 3°) une région dans laquelle la conductivité s'accroît à nouveau, tout au moins d'une manière apparente.

Cette représentation des données expérimentales tend malheureusement à exagérer les différences entre les solutions au-dessous et au-dessus de C.M.C.

En s'appuyant sur ces résultats, Mc BAIN [8, 9] a émis l'hypothèse de micelles ioniques, de forme sphérique et lamellaire ; tandis que HARTLEY [10] suppose qu'il n'existe dans les solutions de savon que des micelles de forme sphérique.

Cependant, si la conductivité spécifique est portée en fonction de la concentration (fig. 1), on voit que l'on obtient deux lignes droites qui se coupent à la C.M.C.

A une concentration égale à 2 C.M.C., le nombre de molécules à longue chaîne, groupées en micelles, est égal au nombre de molécules existant à l'état complètement ionisé dans la solution. Le caractère linéaire de ce mode de représentation s'étend au moins à six fois C.M.C. pour les deux composés considérés et à cinquante fois C.M.C. pour d'autres détersifs. (Notons qu'aux fortes concentrations, on observe également des variations de conductivité équivalente dans les solutions d'électrolytes formées d'ions univalents normaux.)

Bien que les pentes initiales (au-dessous de C.M.C.) soient approximativement égales, au-dessus de C.M.C. la chute est beaucoup plus marquée pour D.D.A. que pour $C_{12}K$.

Pour rendre compte de ce fait, Mc BAIN supposait la formation de micelles lamellaires dont la conductibilité serait plus faible pour le D.D.A. que pour le $C_{12}K$.

A la lumière d'expériences d'une autre nature, telle que la mesure de la solubilité, il semble plus vraisemblable de supposer que la micelle de D.D.A. attire davantage d'ions de signe opposé que ne le

fait la micelle de $C_{12}K$, et que dans les deux cas la conductance effective est diminuée.

Cette manière de voir est en accord avec les résultats d'expériences récentes d'électrophorèse [11]. Ces expériences montrent que 1/5 à 1/10 environ des molécules formant une micelle sont chargées.

Le changement de pente dans la courbe de conductivité indique aussi qu'il y a un plus fort pourcentage de molécules non ionisées dans la micelle de D.D.A. que dans la micelle de $C_{12}K$; ceci est en accord avec des observations récentes [12] [13] qui montrent que le pouvoir solvant est d'autant plus grand que la concentration en molécules polaires non chargées d'une micelle est plus grande.

Paramètres de translation déterminés aux Rayons X.

Pour des concentrations équivalentes, on trouve une bande I (paramètre de translation intermicellaire) beaucoup plus grande avec le cationique D.D.A. qu'avec l'anionique $C_{12}K$. Ces résultats sont représentés dans la figure 2 [14]. Les bandes I sont dues

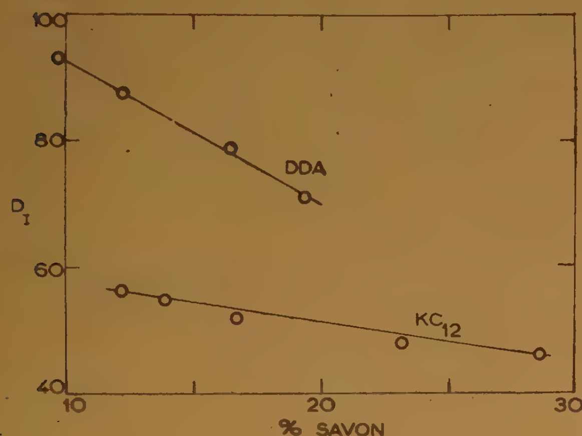


Fig. 2. — Variation de l'espacement intermicellaire (D_I) dans les solutions de laurate de potassium (KC_{12}) et de chlorure de dodécylammonium (D.D.A.).

à une structure de translation de l'assemblage des micelles, orientées avec leurs extrémités approximativement parallèles les unes aux autres et avec de l'eau entre elles (eau liée probablement).

L'une des deux autres bandes de diffraction observées dans le spectre des rayons X des solutions correspond aux écartements latéraux entre chaînes adjacentes ; l'autre, la bande M (intramicellaire) est due aux deux couches formant la micelle.

La différence marquée dans les bandes I indique que les micelles de $C_{12}K$ sont beaucoup mieux ordonnées que celles de D.D.A., ou encore que les micelles de D.D.A. ont un degré d'ordre interne plus faible que celui des micelles de $C_{12}K$.

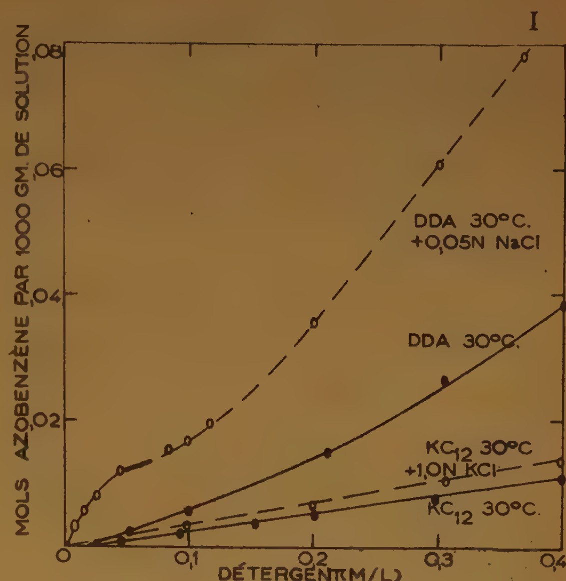


Fig. 3. — Solubilité de l'azobenzène dans les solutions de laurate de potassium ($C_{12}K$) et de chlorure de dodécylammonium (D.D.A.) avec et sans électrolyte à 30° C.

Il est probable que ces deux facteurs sont nécessaires pour expliquer aussi bien les différences observées entre les bandes I que les différences dans les autres propriétés.

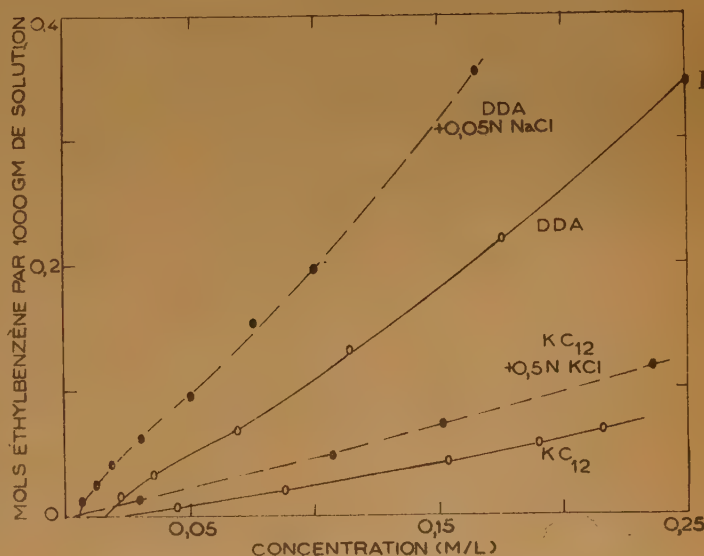


Fig. 4. — Solubilité de l'éthylbenzène dans les solutions de laurate de potassium ($C_{12}K$) et de chlorure de dodécylammonium (D.D.A.) avec ou sans électrolyte à 25° C.

Pouvoir solvant.

On observe de grandes différences dans la solubilité des hydrocarbures dans le D.D.A. et dans le $C_{12}K$; c'est ce que montrent les figures 3 et 4.

L'accroissement de la solubilité de l'azobenzène [15] est considérable par addition d'une solution 0,05 *n* NaCl, mais est très faible par addition d'une solution 1,0 *n* KCl.

Des résultats plus complets ont été obtenus sur la solubilité de l'éthylbenzène et en particulier en ce qui concerne l'effet de l'addition d'un électrolyte sur le pouvoir solvant du D.D.A.

La région I paraît présenter un intérêt particulier dans les deux figures. L'effet initial de l'addition d'un électrolyte est un accroissement marqué du pouvoir solvant. Si l'on figure le rapport molécule d'hydrocarbure dissous par molécule de savon en fonction de la concentration en savon, on trouve un maximum, puis un minimum. Cet accroissement initial [17] est interprété par Mc Bain comme la preuve de l'existence de micelles de dimensions et de formes différentes.

La diffusion de la lumière [18], la diffusion libre [19] et les expériences d'ultracentrifugation [20, 21] sur ces systèmes et sur des systèmes analogues sont en accord avec un degré élevé de monodispersion.

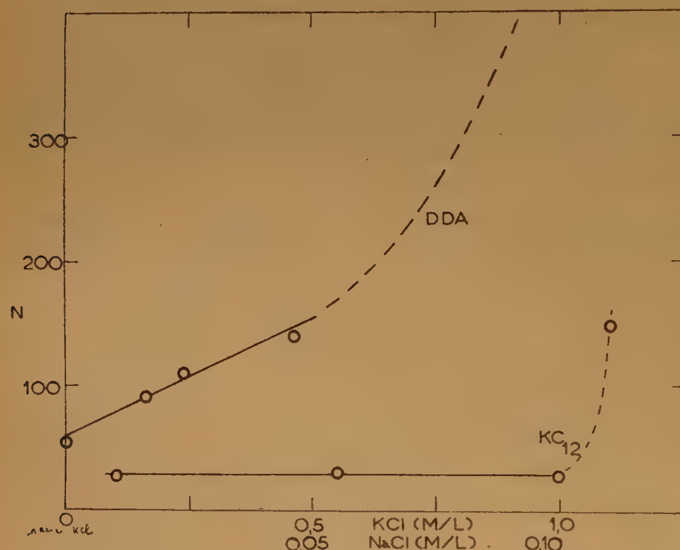


Fig. 5. — Effet de l'électrolyte ajouté sur le nombre N de molécules par micelle dans les solutions de laurate de potassium (KC_{12}) et de chlorure de dodécylammonium (D.D.A.) et de NaCl.

L'interprétation de Mc Bain pourrait être remplacée avantageusement par des différences de l'état d'ordre dans l'arrangement micellaire des deux systèmes. Puisque l'azobenzène est un composé à caractère plus polaire que l'éthylbenzène, il faut s'attendre [22] à des différences dans la solubilisation de ces deux composés, dans les solutions de $C_{12}K$ et de D.D.A., ainsi que dans l'effet de l'addition d'électrolytes.

Bien que les changements d'ordre général soient semblables, l'accroissement du pouvoir solvant par addition d'électrolytes dans les solutions de $C_{12}K$ est plus grand pour l'éthylbenzène que pour l'azobenzène.

Poids micellaires.

Les résultats donnés dans le tableau III et la figure 5 mettent en évidence des différences marquées de poids micellaires entre le D.D.A. et le $C_{12}K$ quand on ajoute des électrolytes. L'addition de NaCl à une solution de D.D.A. produit un accroissement linéaire du poids micellaire jusqu'à 0,05 *n*, puis l'accroissement devient beaucoup plus rapide au-dessus de cette valeur.

Ces valeurs ont été déterminées par diffusion de la lumière [18] et sont en accord avec celles trouvées antérieurement pour des systèmes analogues par ultracentrifugation [16]. Ces expériences sont en cours et seront décrites ultérieurement. Pour les solutions de $C_{12}K$ à 3,5 %, l'accroissement de poids micellaire est nul jusqu'à 1,0 N KCl ; au-dessus de cette concentration, l'accroissement de poids micellaire est très rapide.

Il est nécessaire de rappeler brièvement les résultats obtenus par ultracentrifugation (effectuée avec une ultracentrifugeuse « Spinco » donnant 260.000 g., par M. Adrien Lawler ; les détails seront publiés dans un autre article [21]). Les expériences ont porté sur des solutions de $C_{12}K$ à 0,5 %, 3,5 %, 6 % dans une solution 0,1 N KOH ; chacune de ces solutions contenait *n*. mol.-gr. de KCl.

Jusqu'à 6 % en $C_{12}K$, l'augmentation de concentration ne produit aucun changement de poids micellaire : la densité des solutions est très voisine de 1,0. On ajoute des quantités variables de bromoforme ou d'iodure d'éthylène (jusqu'à 40 mol./gr. % de $C_{12}K$). Dans ces conditions, la vitesse de sédimentation reste sensiblement constante quand elle a atteint son maximum ; le bromoforme dissous dans l'eau paraît sédimenter assez vite et le bromoforme solubilisé dans les micelles diffuse lentement dans l'eau hors de la micelle, puis s'accumule lentement au fond de la cellule de sédimentation.

Pour des accélérations de 100.000 g. à 150.000 g., il n'y a aucune séparation du bromoforme de la solution ; au-dessus de 200.000 g., la couche de bromoforme s'accroît ; ceci permet d'avoir des renseignements sur les forces faibles mises en jeu dans la solubilisation des composés polaires et des composés apolaires.

L'analyse des clichés obtenus avec l'ultracentrifugeuse a permis de voir que la solution était homogène et monodispersée dans les domaines de concentration expérimentés en $C_{12}K$ et en électrolyte.

Tableau III

Poids micellaires et nombre (N) de molécules par micelle de chlorure de dodécylammonium (D.D.A.) et de dodécanate de K ($C_{12}K$)

D.D.A. + NaCl

NaCl mol. par litre	Poids micellaire	N
0	12.300	56
0,0157	20.500	93
0,0237	22.400	110
0,046	31.400	141
0,09	100.000	450

$C_{12}K$ + KCl
(dans 0,1 *n* KOH + 40 mol. % $CHBr_3$)

KCl + KOH mol. par litre	Poids micellaire	N
0,2	6.700	28
0,6	7.200	30
1,0	6.700	28
1,1	35.000	148

Les variations trouvées dans les poids micellaires correspondent tout à fait à celles que montrent les études du pouvoir solvant : pour des additions appréciables d'électrolyte, jusqu'à 1,0 *n* environ, l'accroissement de pouvoir solvant est faible, et il n'y a pratiquement pas de changement dans le poids micellaire du $C_{12}K$; par contre, le D.D.A. pour des additions faibles d'électrolyte et dans un domaine très étroit, de 0 à 0,05 *n* NaCl, on observe en même temps un accroissement notable du pouvoir solvant et du poids micellaire.

On a également montré que, bien que les savons de Na et K aient essentiellement les mêmes C.M.C. [6], les savons de Na sont de bien meilleurs solvants que les savons de K correspondants [22]. De plus, on a montré que l'addition de NaCl à des solutions de $C_{12}K$ produit un accroissement du poids micellaire [16].

A ce sujet, nous devons attendre d'autres résultats expérimentaux pour permettre une analyse plus complète de ces idées. Tout cela semble montrer l'importance fondamentale de la dimension de la micelle, quant au pouvoir solvant.

Bien que ce facteur soit probablement très important, la comparaison entre le D.D.A. (dans 0,046 NaCl) poids micellaire 31.400 et le $C_{12}K$ (dans 1,1 *n* KCl + KOH) poids micellaire 35.000, montre que ce n'est pas là le seul facteur puisque, pour des poids micellaires du même ordre de grandeur, le pouvoir solvant de la micelle de D.D.A. est beaucoup plus grand que celui de la micelle de $C_{12}K$.

Ordre et désordre dans les micelles de savon.

On a montré [14], figure 2, que le D.D.A. présente une bande I dont l'écartement est plus grand que celui du $C_{12}K$; ceci indique que les micelles de $C_{12}K$ ne sont pas distribuées au hasard dans l'espace, mais sont, dans une certaine mesure, orientées par des forces qui organisent leur assemblage.

Le fait que la bande I est plus diffuse pour le D.D.A. que pour le $C_{12}K$ montre également que les forces d'organisation sont plus efficaces dans $C_{12}K$ que dans D.D.A.

L'orientation des micelles montrée par les rayons X, indique à la fois l'existence d'une répulsion latérale et celle d'une répulsion plus grande dans la direction des surfaces micellaires partiellement chargées.

Ceci conduit à concevoir une non-uniformité de la surface de la micelle et explique en partie l'écartement correspondant à la bande M plus grand avec le D.D.A. qu'avec le $C_{12}K$, ainsi que la diffusion plus grande dans le composé cationique [23].

Les résultats relatifs au pouvoir solvant peuvent également être interprétés en supposant un plus grand degré de désordre dans le D.D.A. (ou dans la surface micellaire) ainsi que l'indique la figure 6. L'hypothèse qui consiste à attribuer aux micelles formées dans une solution de savon, une dimension définie (le poids micellaire du $C_{12}K$ semble constant dans un large domaine de concentration, 1 à 10 de 0,025 M à 0,25 M [16]), mais une plus ou moins grande uniformité de la surface micellaire, est en désaccord avec l'hypothèse [19] de dimensions et de formes variées dans les solutions de $C_{12}K$ et de D.D.A.

Aucune expérience (dissymétrie de la diffusion de la lumière [18], diffusion moléculaire [24, 25], ultracentrifugation [16, 20, 21]), ne donne une preuve de la polydispersion des solutions dans les domaines de concentration en électrolytes mentionnés ci-dessus.

La considération des valeurs relatives au pouvoir solvant donne une autre preuve du plus grand désordre dans les solutions de D.D.A.

Le tableau IV montre que le nombre de molécules d'hydrocarbures dissoutes par micelle est plus grand dans les solutions de D.D.A. que dans les solutions correspondantes de $C_{12}K$.

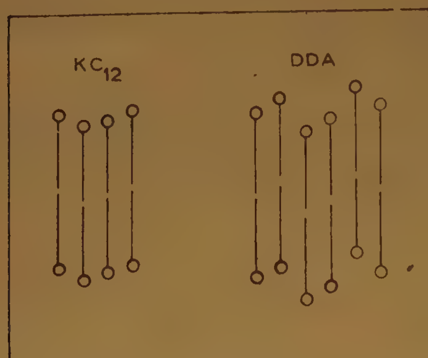


Fig. 6. — Représentation schématique et section transversale des micelles de dodécylammonium (D.D.A.) et de laurate de potassium (KC_{12}) illustrant le concept ordre-désordre dans les micelles.

sement du nombre des molécules par micelle de savon par suite de la dissolution de l'hydrocarbure. Alors que le benzène ou l'éthylbenzène introduits dans les micelles produisent des accroissements mesurables de D_I et de D_M en accord avec les valeurs que l'on peut calculer par suite de la mise en solution ([23], [26]), l'introduction de paraffines produit un accroissement plus faible que celui qu'on peut calculer à partir de l'écartement D_I ([26]) ; l'addition de composés polaires n'a aucun effet sur ce paramètre ; même si un effet existait, il serait dans le sens d'une diminution. Les expériences de diffusion de la lumière ([27]) ont montré que l'addition de benzène ne produit aucun accroissement du nombre des molécules de savon par micelle.

Si l'on suppose que l'extrémité hydrocarbonée de la micelle a une forme carrée ou circulaire comme on le représente dans la figure 6, avec 5 Å comme distance d'équilibre entre les chaînes carbonées, l'aire de la section droite d'une micelle sera de 225 à 250 Å² pour le $C_{12}K$ et de 500 à 530 Å² pour le D.D.A.

Tableau IV

Nombre de molécules d'éthylbenzène et d'azobenzène solubilisées par micelle

Concentration en savon mol. par litre	Concentration micellaire en savon	Nbre de micelles $Nm \times 10^{-21}$	Nombre de mol. d'azobenzène solub. $Na \times 10^{-21}$	$\frac{Na}{Nm}$	Nombre de mol. d'éthylbenzène solub. $Ne \times 10^{-21}$	$\frac{Ne}{Nm}$
			D.D.A.			
0,1	0,086	0,93	3,4	3,15	647	69,5
0,2	0,186	2,02	8,05	3,97	162	80,3
0,3	0,286	3,09	15,2	4,90	290	93,5
0,4	0,386	4,20	24,0	5,70	—	—
			$C_{12}K$			
0,1	0,075	1,56	1,33	0,85	13,9	8,85
0,2	0,175	3,65	3,03	0,83	35,6	9,75
0,3	0,275	5,75	4,85	0,84	63	10,9
0,4	0,375	7,80	6,67	0,85	93	11,9

Si une même distance entre les extrémités hydrocarbonées ([15]) des molécules de savon convenait à la solubilisation des composés apolaires dans toutes les micelles, la quantité d'hydrocarbures dissous serait liée directement à l'aire occupée par l'extrémité de ces chaînes.

Cela évidemment dépend de deux facteurs : 1°) la non-pénétration entre l'alignement des chaînes de la micelle par l'hydrocarbure ; 2°) le non-accroissement

Le rapport de ces valeurs est environ 2,2, il est beaucoup plus petit que les rapports correspondant au pouvoir solvant : 4,2 à 6,6 pour l'azobenzène, 7,8 à 8,6 pour l'éthylbenzène. On a là une preuve directe que le volume par micelle (corrigé des différences des aires de section droite), utilisable pour la solubilisation apolaire, est beaucoup plus grand pour la micelle D.D.A. que pour la micelle de $C_{12}K$. Cette augmentation de volume ne peut être due qu'à un

plus grand désordre dans la partie hydrophobe de la micelle, puisque les rayons X montrent que l'espacement de ces deux systèmes sont égaux.

Le désordre à l'intérieur de la micelle entraîne un désordre correspondant dans la surface de cette micelle : le désordre est beaucoup plus grand dans le D.D.A. cationique que dans le $C_{12}K$ anionique.

La figure 6 a montré que les micelles de ces deux substances superficiellement actives, sont organisées en couches doubles avec un certain désordre sur la surface hydrophile (plus grand pour le D.D.A. que pour le $C_{12}K$) et dont 10 à 25 % seulement des molécules contenues dans les micelles sont ionisées.

Cette conception de la structure micellaire ne donne pas une image complète, mais elle est en accord avec les données des diverses expériences (rayons X, pouvoir solvant, poids micellaires).

Pour des concentrations élevées en électrolytes 0,2-0,3 *n* dans des solutions de bromure hexadécyl-triméthylammonium, DEBYE [28] a décrit l'existence de grandes micelles (800 Å) de forme ellipsoïdale. Cette conception est basée sur l'observation de la dissymétrie de la lumière, en admettant que le système est monodispersé. Nous n'avons pas observé une telle dissymétrie avec D.D.A. et $C_{12}K$ même pour des concentrations élevées en électrolytes.

Toutefois, des expériences récentes d'ultracentrifugation [16] montrent qu'aux concentrations en électrolyte supérieures à 1,5 M, on est certain d'une polydispersion dans les solutions de $C_{12}K$; ceci est en désaccord avec les résultats de DEBYE sur la monodispersion et sur l'existence de micelle ellipsoïdale. De plus, il est difficile de rendre compte de la différence entre une micelle ellipsoïdale et une micelle cylindrique faite de deux couches, puisque cela nécessite une croissance unilatérale.

Un fait complémentaire permet de comprendre qu'il y ait un degré de désordre plus élevé pour les micelles cationiques que pour les micelles anioniques : c'est la comparaison des valeurs calculées et expérimentales du nombre de molécules composant une micelle. L'énergie totale par monomère, qui doit être fournie pour vaincre les forces électriques de répulsion à longue distance des molécules chargées, peut être considérée comme indépendante du caractère des ions détersifs, c'est-à-dire de leur caractère anionique ou cationique.

D'autre part, la contribution des chaînes hydrocarbonées aux forces d'attraction à courte distance (type VAN DER WAALS) sera moindre dans une structure micellaire désordonnée que dans une structure ordonnée. Il est possible de calculer le nombre de molécules par micelle à partir des principes de l'électrodynamique et de comparer ces valeurs calculées à celles déterminées expérimentalement plus haut. Si ces valeurs sont en accord, alors on peut conclure qu'il y a un degré d'ordre élevé dans la micelle, du fait que toutes les forces possibles à courte distance, ou la plupart d'entre elles, (forces dues à la partie hydrocarbonée) contribuent à former la micelle.

On peut montrer que la contribution électrique, E_e, aux forces mises en jeu dans la formation de la micelle, pour un disque de densité superficielle électrique constante, est égale à :

$$E_e = \frac{4}{3}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\,\frac{E^2}{D\sqrt{s}}$$

où E est la charge de l'électron, *s* la surface occupée par monomère (30 A^2) et D la constante diélectrique effective (on prend la moyenne entre celle de l'eau et de l'hydrocarbure). Avec ces données, on obtient une valeur de $E_e = 2{,}68\ kT$.

D'après la loi d'action de masse pour l'équilibre entre des ions monomères M et des micelles M_N où N est le nombre d'ions détersifs par micelle, on a :

$$\underset{c_1}{NM} \rightleftharpoons \underset{c_N}{M_N}$$

et la constante d'équilibre est $K = c_1^{N}/c_N$, ou bien du fait que K est une concentration à la puissance $N - 1$, on peut simplifier et prendre $K = c_0^{N-1}$. Du fait que la différence d'énergie libre entre une micelle et un nombre équivalent de molécules libres est $kTlnK$, ceci devient $(N - 1)kTlnc_0$. DEBYE [18] a montré que cette différence d'énergie due à un équilibre entre les forces de répulsion à longue distance et les forces d'attraction à courte distance, peut être représentée par $- N\,E_m/3$ où E_m est le gain d'énergie dû à l'apport de N chaînes paraffiniques à la micelle. De ces deux équations, en assimilant $N - 1$ à N, on tire :

$$E_m = -3\ kTlnc_0$$

Dans une théorie préliminaire de la formation des micelles, il a été montré que $N^{1/2} = 2E_m/3E_e$. En portant les valeurs ci-dessus de E_e et E_m dans cette équation, on voit que :

$$N^{1/2} = \frac{-2\ kT\ lnC_0}{2{,}65\ kT} = -1{,}73\ \log c_0$$

où c_0 est exprimé en fractions molaires.

En effectuant ces calculs pour la D.D.A., on obtient N = 40, la valeur expérimentale étant N = 55 ; et pour $C_{12}K$, N = 34, la valeur expérimentale étant 30. L'accord pour $C_{12}K$ indique que l'énergie d'attraction est presque totalement utilisée (degré d'ordre élevé). La valeur théorique plus faible

de N, pour le D.D.A., montre qu'un plus grand nombre de molécules est nécessaire pour produire la contribution totale, ΣE_m, à l'énergie d'attraction, ce qui est possible seulement dans le cas d'un faible degré d'ordre dans ces cationiques.

Des valeurs plus faibles de N_{calc} sont trouvées pour d'autres cationiques, tels que le bromure d'alkyltriméthylammonium. Par exemple, pour le composé en C_{12}, $N_{calc} = 38$ et $N_{exp} = 50$. Pour d'autres composés anioniques tels que le di-iso-hexylsulfosuccinate de sodium $N_{calc} = 28$ et $N_{exp} = 24$, et pour le laurylsulfate de sodium, $N_{calc} = 50$ et $N_{exp} = 70$, 45 et 57 (moyenne 57). Ces différentes comparaisons concrétisent la notion d'ordre-désordre dans les micelles détergentes.

RÉFÉRENCES

(1) H. B. Klevens. — *J. Phys. Colloid Chem.* (1948), **52**, 130.
(2) A. W. Ralston et D. N. Eggenberger. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1948), **70**, 436.
(3) A. P. Brady et H. Huff. — *J. Colloid Sci.* (1948), **3**, 511.
(4) M. L. Corrin, H. B. Klevens et W. D. Harkins. — *J. Chem. Phys.* (1946), **14**, 216, 480.
(5) I. M. Kolthoff et W. Stricks. — *J. Phys. Colloid Chem.* (1948), **52**, 905.
(6) H. B. Klevens. — *J. Amer. Oil Chemists Soc.* (sous presse)
(7) L. Pauling. — *Nature of the Chemical Bond.* Cornel University Press, Ithaca, N. Y.
(8) J. W. Mc Bain, W. B. Dye et S. A. Johnston. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1939), **61**, 3210.
(9) J. W. Mc Bain dans *Advances in Colloid Science.* Vol. I, Interscience Publishers, Inc., New-York, 1942.
(10) G. S. Hartley. — *Aqueous Solutions of Paraffin-Chain Salts*, Hermann et Cie, Paris, 1936.
(11) H. W. Hoyer et K. J. Mysels. — *J. Phys. Colloid Chem.* (1950), **54**, 966.
(12) H. B. Klevens. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1950), **72**, 3581.
(13) H. B. Klevens. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1950), **72**, 3780.
(14) W. D. Harkins, R. W. Mattoon et M. L. Corrin. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1946), **68**, 220.
(15) I. M. Kolthoff et W. Stricks. — *J. Phys. Colloid Chem.* (1949), **53**, 424.
(16) H. B. Klevens. — Résultats non publiés.
(17) J. W. Mc Bain et K. J. Lissant. — *J. Phys. Colloid Chem.* (1951), **55**, 655.
(18) P. Debye. — *J. Phys. Colloid Chem.* (1949), **53**, 1.
(19) W. F. Graydon. — *Ph. D. Thesis*, Minnesota, 1949.
(20) N. V. Hakala. — *Ph. D. Thesis*, Wisconsin, 1943.
(21) W. Philippoff et H. B. Klevens. — Résultats non publiés.
(22) H. B. Klevens. — *Chem. Rev.* (1950), **47**, 1.
(23) R. W. Mattoon, R. S. Stearns et W. D. Harkins. — *J. Chem. Phys.* (1947), **15**, 209 ; aussi communication privée.
(24) O. Lamm. — *Nova Acta Reg. Soc. Sci.*, Upsala (1937), **10**, n° 6 ; *Kolloïd Z.* (1942), **98**, 45.
(25) R. S. Vetter. — *J. Phys. Chem.* (1947), **51**, 262.
(26) E. W. Hughes, W. M. Sawyer et J. R. Vinograd. — *J. Chem. Phys.* (1945), **13**, 131.
(27) P. Debye et Hagen. — Communication privée.
(28) P. Debye et E. W. Anacker. — *J. Phys. Colloid Chem.* (1951), **55**, 644.

MÉTHODE POUR LA DÉTERMINATION DU TRITIUM

par Michel GRENON et Rodolphe VIALLARD

Laboratoire de Chimie Physique, Faculté des Sciences, Paris

Manuscrit reçu le 9-10-52

SOMMAIRE

Revue des techniques employées pour la détermination de l'activité d'échantillons tritiés gazeux. Description d'une méthode de numération utilisant des compteurs à cathode externe, du type Maze, applicable à l'hydrogène moléculaire. Extension aux autres composés tritiés.

L'existence d'un isotope radioactif de l'hydrogène présente pour la chimie physique un grand intérêt, puisqu'elle permet d'étendre à l'hydrogène la technique des radioindicateurs (1). La détermination du tritium repose sur la mesure de l'effet ionisant du rayonnement, émis lors de la désintégration des noyaux selon le processus :



$$_1H \rightarrow {}^3_2He + \beta^-$$

Elle s'effectue sans difficulté aucune avec des échantillons gazeux de l'ordre de 0,1 cc. (T.P.N.) dont la teneur en tritium peut descendre jusqu'à 10^{-14} ; cette sensibilité rend possible l'emploi de la méthode des échanges isotopiques pour l'étude des substances hydrogénées, dans un domaine de concentration auquel l'emploi du deutérium ne saurait s'appliquer.

La période de désintégration du tritium étant suffisamment longue (12,5 ans) (2), les valeurs des concentrations se déduisent directement des déterminations d'activité, sans qu'il soit nécessaire d'effectuer une correction de décroissance.

L'énergie des particules émises étant faible, inférieure à 17 keV (3), il est nécessaire d'introduire les échantillons à analyser directement dans l'enceinte où se réalise le processus d'ionisation permettant la numération des particules. Les différentes méthodes employées pour le dosage exigent la préparation d'un échantillon tritié et l'introduction de cet échantillon dans des appareils de mesure appropriés. On peut distinguer ces différentes méthodes d'après l'appareil de comptage employé, et dans le cas des compteurs de Geiger, d'après le mélange de remplissage choisi.

Henriques et Margnetti (4) introduisent de l'hydrogène tritié dans une chambre d'ionisation à fibre de quartz reliée à un électroscope de Lauritzen, reprenant ainsi avec le tritium la méthode qu'ils ont employée avec succès pour la détermination quantitative du carbone 14 (5).

D'autres auteurs substituent à la mesure directe du courant d'ionisation celle du courant amplifié fourni par un compteur proportionnel.

Bernstein et Ballentine (6) utilisent un tel compteur proportionnel qui présente, sur un compteur de Geiger, l'avantage d'être modérément sensible aux changements des mélanges de remplissage. Leur mélange de remplissage est constitué d'hydrogène tritié et de méthane.

White, Campbell et Payne (7) utilisent pour le remplissage de leur compteur le mélange gazeux obtenu en faisant agir de l'eau sur du carbure d'aluminium technique. Comme ce mélange, constitué de méthane tritié, d'ammoniac, d'hydrogène sulfuré, d'oxygène et de carbures non saturés donne une très mauvaise région de Geiger, les compteurs sont utilisés dans la région proportionnelle.

La technique la plus répandue est, sans contredit, celle qui utilise les compteurs du type Geiger-Muller.

Powell et Reid (8), étudiant l'isomérisation du butane, travaillent dans la région de Geiger avec le gaz à l'étude comme gaz de remplissage.

Glascock (9) introduit dans le compteur du tritiobutane préparé par action d'eau tritiée sur le bromure de butyl-magnésium ; il constate que le gaz n'est pas un bon autocoupeur et utilise un circuit auxiliaire de coupage.

Fontana (10) mélange de la vapeur d'eau active avec de l'éthanol.

Eidinoff (11) travaille avec un mélange d'hydrogène, d'alcool et d'argon dans les proportions : $H_2(HT)$, 20 mm. Hg, alcool : 20-25 mm., argon : 20-25 mm. et obtient un palier de 20 à 40 volts.

Allen et Ruben (12) remplissent leurs compteurs avec de l'hydrogène actif et de l'éthanol.

Black et Taylor (13), pour une étude de l'équilibre eau-hydrogène sur un catalyseur, emploient le mélange hydrogène, vapeur d'eau, argon et éthanol.

MELANDER [14], dans un article très intéressant sur la détermination du tritium, donne les résultats d'une étude relative à l'utilisation de compteurs remplis avec des mélanges d'hydrogène actif et de méthane ; pour une pression de méthane de 10 mm., la pression d'hydrogène peut atteindre 90 mm. Hg. Le palier est assez peu affecté par les variations de la pression d'hydrogène.

l'argent déposé chimiquement qu'avec du chrome ou de l'or vaporisés. Comme les surfaces métalliques présentent fréquemment, vis-à-vis de l'hydrogène et d'autres gaz, une très grande capacité d'adsorption, il semble naturel d'attribuer l'effet observé au comportement physico-chimique des surfaces intérieures du compteur pendant leur contact avec le gaz de remplissage. Avec des compteurs à cathode

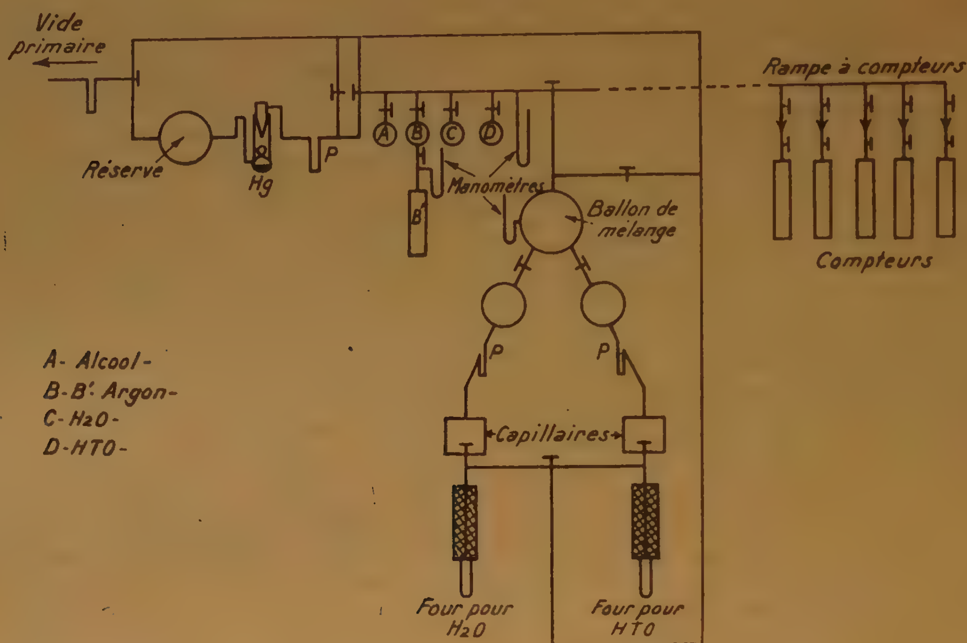


Fig. 1.

Les publications traitant de la détermination du tritium sont donc relativement nombreuses. De leur analyse, il ressort que les auteurs ayant eu à se préoccuper de ce problème se sont généralement bornés à appliquer à des cas particuliers la technique des compteurs, sans autre précaution que celle visant à se placer soit dans la zone de proportionnalité, soit dans la zone de GEIGER. De là résulte une certaine disparité et parfois une absence de méthode qui touche à l'empirisme.

Les compteurs employés dans ces déterminations sont soit en métal, soit en verre ; ces derniers ont une cathode intérieure métallique ou en graphite. Avec de telles cathodes, le dégazage est très difficile à réaliser. Ainsi, BERNSTEIN et BALLENTINE [6] ont observé que des compteurs à cathode métallique ayant été remplis d'un mélange tritié conservent un résidu d'activité qui ne disparaît qu'après une évacuation prolongée. Cet effet se manifeste aussi bien avec de

externe, du type MAZE, un tel effet doit être beaucoup moins sensible et limité aux substances adsorbées par les parois de verre. Il apparaît que le choix d'un mélange de remplissage ne soulève aucune difficulté majeure en tant que facteur de fonctionnement d'un compteur, puisqu'il est, en principe, toujours possible, lorsque la région de GEIGER se révèle par trop critique, d'adjoindre un circuit auxiliaire de coupage, ou de travailler dans la région d'amplification proportionnelle.

La présente étude, dont l'objet essentiel est la mise au point d'une technique simple et rapide pour la détermination du tritium confirme ces points de vue.

PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS ET APPAREILLAGE.

Le tritium nécessaire à cette étude a été préparé par les soins du service des irradiations du Commis-

sariat à l'Energie Atomique : une ampoule scellée renfermant une solution aqueuse saturée de chlorure de lithium est soumise à l'action d'un flux de neutrons de 5.10^9 particules/cm²/sec., produit par le réacteur nucléaire de CHATILLON, pendant une durée de 18 jours. Le tritium produit par la réaction nucléaire :



$$^{6}_{3}Li + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{3}_{1}H + ^{4}_{2}He$$

s'échange immédiatement avec l'hydrogène de l'eau. L'eau tritiée est ensuite extraite de la solution par distillation et conservée dans un récipient étanche jusqu'au moment de l'emploi.

L'hydrogène tritié nécessaire aux expériences est obtenu par la méthode classique de réduction à 480° C de la vapeur d'eau par de la tournure de magnésium de grande pureté [15]. La préparation et le transfert de l'hydrogène, ainsi que les diverses opérations nécessaires à la préparation des compteurs, s'effectuent au moyen d'une installation comportant un banc de pompage à deux étages, un générateur d'hydrogène et un générateur d'hydrogène tritié, ainsi que les récipients auxiliaires nécessaires à la réalisation du mélange de remplissage (fig. 1). Cette installation a été réalisée avec la collaboration de M. B. DREYFUS-ALAIN. Elle est conçue de telle manière qu'il est possible, par un jeu de robinets, de faire le vide primaire puis le vide secondaire dans une partie quelconque de l'appareillage, sans que les gaz évacués traversent les autres parties. Après utilisation des canalisations, un balayage par un courant d'air puis par un courant de vapeur d'alcool est effectué. Les causes de contamination éventuelles se trouvent ainsi éliminées.

Choix d'un type de compteur.

Les études préliminaires ont consisté dans la détermination des mouvements propres de compteurs remplis avec un mélange standard : alcool 1 cm. Hg, argon 9 cm. Hg, choisi en raison de la qualité du palier obtenu. Les caractéristiques des compteurs ont été étudiées au moyen d'une échelle de 100, construite par le Commissariat à l'Energie Atomique.

Au cours de ces essais, il s'est confirmé que les compteurs à cathode interne sont beaucoup plus difficiles à dégazer que les compteurs du type MAZE. Alors qu'un pompage prolongé pendant plusieurs jours est nécessaire pour que des compteurs à coque d'aluminium ou des compteurs en verre à cathode interne de cuivre présentent un comportement normal, le dégazage des compteurs en verre à cathode externe est achevé en une heure environ.

Des compteurs de ce type, présentant pour le mélange utilisé des plateaux de 500-600 volts, ont été choisis pour toute la suite de cette étude. Le modèle utilisé a été décrit dans une lettre publiée récemment [16]. Des modèles légèrement différents ont été également essayés.

Avec un compteur de 16 cm. de longueur d'anode et 3 cm. de diamètre, le seuil se situe aux environs de 1.050 volts. Le plateau, de 500 à 600 volts, a une pente de 2 à 4 %. Le mouvement propre à l'intérieur d'une chambre en plomb de 0,5 cm. d'épaisseur est de l'ordre de 140 coups-minute.

Un compteur de 21 cm. de longueur d'anode et de 2 cm. de diamètre présente un mouvement propre de 100 coups-minute, le seuil et le plateau ayant sensiblement la même valeur que pour le modèle précédent.

Au-dessous de 1 cm. de diamètre, le comportement du compteur cesse d'être satisfaisant.

Pour des compteurs du type cloche, il n'y a de plateau utilisable, en accord avec les observations de GOOD, KIP et BROWN [17], que si la longueur de l'anode est supérieure au double du diamètre du compteur.

L'addition d'hydrogène gazeux au mélange standard entraîne, en accord avec des observations de HAINES [18] une élévation du seuil des compteurs pouvant atteindre 300 volts pour une pression partielle de 4 cm. Hg. La pente augmente légèrement avec la pression d'hydrogène.

L'influence de la vapeur d'eau se manifeste de façon beaucoup plus sensible ; le seuil est plus élevé qu'avec le mélange standard et le plateau devient moins favorable : sa longueur diminue lorsque la richesse du mélange en vapeur d'eau s'accroît, tandis que la pente augmente. Toutefois, en raison de l'importance du plateau initial, il est encore possible de travailler avec des mélanges renfermant de la vapeur d'eau sous une pression partielle voisine de 5 à 6 mm. Hg. Il est cependant préférable d'éviter des conditions de fonctionnement des compteurs par trop critiques, en se plaçant à des pressions moins élevées [19].

RESULTATS DU COMPTAGE AVEC HH(T).

Etude du comptage en fonction de la pression partielle de HH(T). — Les numérations ont été effectuées pour différentes pressions partielles d'hydrogène tritié, avec ou sans dilution préalable. Les courbes caractéristiques correspondant aux divers remplissages ont été déterminées. Elles présentent de bons plateaux, dont la position varie avec l'activité des échantillons (fig. 2). La pente de ces plateaux, bien que faible, n'est toutefois pas négligeable. Aussi, il est nécessaire de préciser quel nombre caractérisera l'activité d'un échantillon. La courbe de la fig. 3, obtenue en portant en ordonnées les nombres de

coups/minute observés pour une tension correspondant au sixième de la longueur du plateau, fait apparaître une variation linéaire de ce nombre en fonction de la teneur en tritium, jusqu'à un taux de comptage de l'ordre de 7.000 à 8.000 coups/minute. Au-delà de ce nombre, le taux de comptage cesse d'être proportionnel à l'activité de l'échantillon :

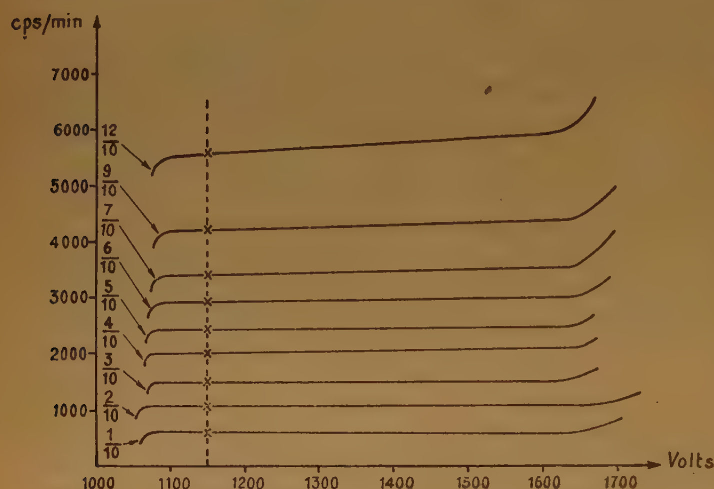


Fig. 2.

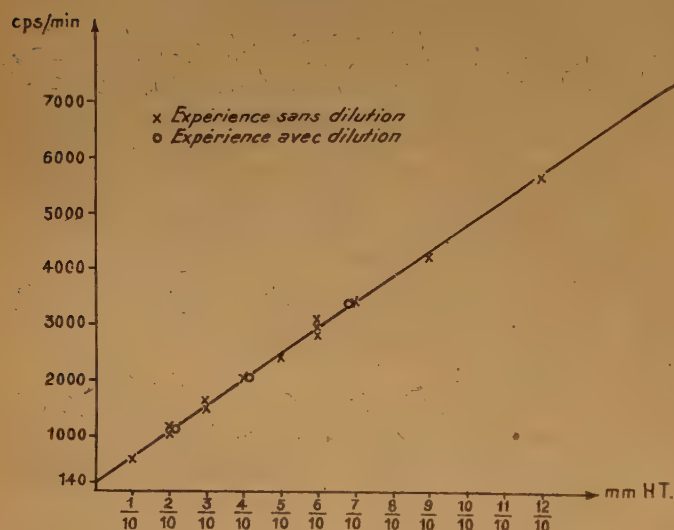


Fig. 3.

à 8.000 coups/minute, le compteur semble fonctionner à saturation. Après chaque détermination, les compteurs sont évacués et rincés, dans les mêmes conditions que l'installation. A titre de contrôle, le mouvement propre du compteur est à nouveau déterminé pour le remplissage standard, après ces opérations de comptage et de vidage. Quelle qu'ait été l'activité de l'échantillon introduit dans le compteur, celui-ci se trouve toujours prêt à l'emploi, sans aucun effet résiduel, après une heure de pompage.

L'ordonnée à l'origine de la courbe 3 est la valeur du mouvement propre dans les conditions d'emploi du compteur, avec le remplissage standard alcool-argon.

Lorsqu'un échantillon tritié est dilué par de l'hydrogène normal, le déplacement du seuil est le même que si l'hydrogène présent dans le compteur n'était pas radioactif. Par contre, le plateau débute plus rapidement qu'avec de l'hydrogène inactif : 30-40 V au-dessus du seuil, au lieu de 80-100 V. Les nombres de coups/minute enregistrés pour des échantillons de même activité ne dépendent pas de la dilution du tritium dans ces échantillons.

Emploi de compteurs différents et définition d'un coefficient caractéristique d'activité.

Pour des compteurs différents, l'accroissement du taux de comptage est toujours proportionnel :

1) à la pression partielle de l'échantillon actif ;

2) au volume utile de chaque compteur (déterminé par des considérations géométriques).

Il est par suite possible de définir un coefficient caractéristique d'activité qui soit propre à l'échantillon, en ramenant les mesures à une pression partielle et à un volume utile de compteur déterminés ; nous avons choisi de prendre $p = 0{,}1$ mm. Hg et $v = 100$ cc.

Voici, à titre d'exemple, les valeurs obtenues pour des remplissages différents avec deux compteurs de volume respectif 60 et 120 cc.

TABLEAU I

Coefficients caractéristiques d'activité (HT)

Pressions partielles dans les compteurs (mm. Hg)	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,9	1,2
Compteur de vol. utile 120 cm³	363	386	377	391	376	383	388	376	393
Compteur de vol. utile 60 cm³	372	368	375	372	365	380	380	372	365

Certains compteurs ont été amenés à totaliser presque 10^8 coups, pour une tension supérieure à la tension d'utilisation courante (à 150 volts de la fin du plateau). Aucune variation systématique du taux de comptage n'est apparue pour des déterminations espacées de plusieurs heures ou de plusieurs semaines. Les fluctuations ne dépassent pas 3 % pour des numérations de 5.000 coups.

RÉSULTATS DU COMPTAGE AVEC HOH(T).

Alors que l'introduction de vapeur d'eau ordinaire dans un compteur, sous des pressions ne dépassant pas 1 mm. Hg, ne modifie pratiquement pas ses caractéristiques, les taux de comptage observés lorsque de l'hydroxyde de tritium est présent dans le compteur sont très supérieurs à ceux auxquels il est raisonnable de s'attendre à partir des observations faites avec l'hydrogène tritié. En outre, les résultats ne sont pas reproductibles d'une expérience à l'autre. Les plateaux conservent cependant une bonne longueur, mais ils présentent des pentes un peu plus élevées (fig. 4 et 5).

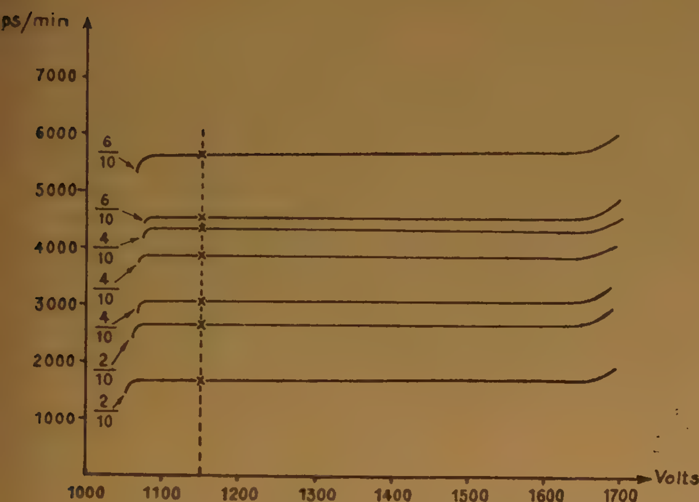


Fig. 4.

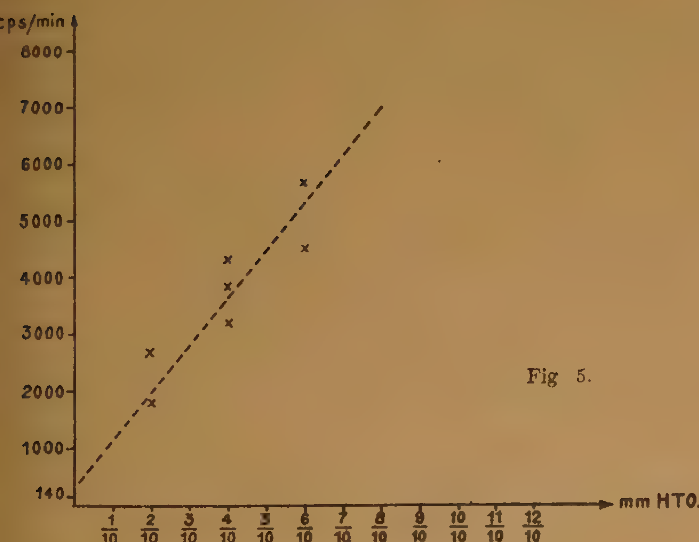


Fig 5.

Il est encore possible de définir un coefficient d'activité, mais un simple examen des résultats auxquels conduisent les mesures montre qu'un tel coefficient cesse de caractériser, d'une manière unique, la vapeur introduite (voir tableau II).

L'expérience montre que le dégazage des compteurs est, cette fois, beaucoup plus difficile à réaliser que si le tritium est introduit sous forme d'hydrogène tritié. Pour obtenir de nouveau, avec le mélange standard, un mouvement propre normal, l'évacuation doit être prolongée pendant plusieurs heures, et des

TABLEAU II

Coefficients d'activité (HTO)

Pressions partielles dans les compteurs	0,2 mm. Hg	0,4 mm. Hg	0,6 mm. Hg	0,8 mm. Hg
Compt. de vol. utile 120 cm³	691 1.108	637 804 908	626 786	
Compt. de vol. utile 60 cm³		624 883 902	691 723	682 866

balayages répétés avec de l'air et de la vapeur d'alcool sont nécessaires. Ceci suggère l'intervention d'un effet parasite.

Dans le tableau suivant, sont donnés les résultats de mesures à différentes pressions partielles de HOH (T) et de HH (T), pour un même compteur.

TABLEAU III

Pressions part. de l'échantillon tritié dans les compteurs	0,2 mm. Hg	0,4 mm. Hg	0,6 mm. Hg
Activité mesurée pour HT en cps/min.	1.066	2.016	2.897
Activité mesurée pour HTO 1re série de mesures	1.800	3.197	4.647
Excès d'activité HTO — HT	734	1.181	1.750
Activité mesurée pour HTO 2e série de mesures	2.800	4.000	5.700
Excès d'activité HTO — HT	1.734	1.984	2.803

L'importance de cet effet parasite augmente ainsi avec la pression partielle de l'échantillon tritié (HTO) introduit dans le compteur. Comme cet effet est, d'autre part, d'autant plus important, lors du remplissage simultané de plusieurs compteurs, que la surface du compteur est plus grande (tableau IV), il est normal d'attribuer les discordances observées à l'adsorption de l'eau active par la paroi du compteur [20].

TABLEAU IV

Pres. partielles de l'échant. tritié dans le compteur	0,4 mm. Hg		0,6 mm. Hg	
	1re série	2e série	1re série	2e série
Excès d'activ. HTO — HT pour un compteur de surf. 60 cm³	605	1.226	1.119	1.238
Excès d'activ. HTO — HT pour un compteur de surf. 160 cm³	1.181	1.984	1.750	2.803

CHOIX D'UNE TECHNIQUE POUR LA DÉTERMINATION DU TRITIUM.

Il apparaît ainsi que l'introduction directe de vapeur d'eau dans les compteurs décrits ne saurait conduire à une connaissance correcte de l'activité d'échantillons d'eau tritiée.

Il est donc nécessaire, pour effectuer une détermination précise du tritium à partir d'hydroxyde de tritium, de réduire l'eau tritiée, plutôt que d'introduire directement sa vapeur dans le compteur.

Il est possible d'effectuer la réduction d'une eau contenant de l'hydroxyde de tritium, le remplissage des compteurs avec l'hydrogène ainsi formé, et la détermination d'une courbe caractéristique, en quelques heures.

α étant le coefficient caractéristique d'activité de l'échantillon introduit dans le compteur, l'activité mesurée en μc par litre (T.P.N.) a pour valeur $\alpha . 3{,}42 . 10^{-2}$.

De même, le nombre d'atomes de tritium par litre (T.P.N.) est fourni par l'expression $\mathcal{N} = \alpha . 7{,}23 . 10^{11}$.

La concentration du tritium dans l'échantillon étudié se déduit immédiatement de l'une ou l'autre de ces expressions.

Détermination du tritium présent dans des composés hydrogénés.

L'expérience permet de vérifier que les échantillons d'hydrogène actif préparés à partir de prélèvements successifs d'un même échantillon d'eau tritiée ont, à la précision des mesures près, le même coefficient caractéristique d'activité. D'autre part, il est possible de constater que l'activité spécifique du gaz formé garde pratiquement la même valeur pendant toute la durée de la réduction, pour un échantillon d'eau déterminé. Ceci montre, en accord avec les observations analogues de MELANDER [14], que cette réaction n'entraîne aucun fractionnement isotopique appréciable. Il est facile dans ces conditions de déterminer l'activité d'un échantillon de tritium présent dans des composés hydrogénés. Après combustion du composé, il suffit d'effectuer la réduction de l'eau obtenue et d'introduire l'hydrogène dans un compteur. La méthode ne comporte pas d'autres difficultés que celles présentées par les opérations de combustion.

CONCLUSION.

Cette étude a montré qu'il est possible de déterminer simplement et rapidement, au moyen de compteurs à cathode externe, l'activité d'échantillons d'hydrogène moléculaire tritié. La technique paraît particulièrement adaptée à l'investigation physico-chimique. Comme, d'autre part, la transformation de l'eau en hydrogène par réduction est une opération simple, praticable avec de petits échantillons, la technique décrite paraît de nature à rendre de grands services pour la recherche chimique et biologique.

RÉFÉRENCES

(1) Voir par exemple : SMITH. — *Sc. Progress. G. B.* (1948), **36**, 101-112 ; VERZEAUX. — *J. Phys.* (1952), **13**, 94-106.
(2) GOLDBLATT, ROBINSON et SPENCE. — *Phys. Rev.* (1949), **75**, 701.
(3) CURRAN, ANGUS et COCKROFT. — *Nature* (1948), **162**, 302.
(4) HENRIQUES et MARGNETTI. — *Ind. and Engin. Chem.* (1946), **18**, 420.
(5) HENRIQUES et MARGNETTI. — *Ind. and Engin. Chem.* (1946), **18**, 417.
(6) BERNSTEIN et BALLENTINE. — *Rev. Sci. Instr.* (1950), **21**, 158.
(7) WHITE, CAMPBELL et PAYNE. — *Nature* (1950), **166**, 628.
(8) POWELL et REID. — *J. Am. Chem. Soc.* (1945), **67**, 1020.
(9) GLASCOCK. — *Nucleonics* (1951), **9** (5), 28.
(10) FONTANA. — *J. Am. Chem. Soc.* (1942), **64**, 2503.
(11) EIDINOFF. — *J. Am. Chem. Soc.* (1947), **69**, 2504.
(12) ALLEN et RUBEN. — *J. Am. Chem. Soc.* (1942), **64**, 948.
(13) BLACK et TAYLOR. — *J. Chem. Phys.* (1943), **11**, 395.
(14) MELANDER. — *Acta Chemica Scandinavica* (1948), **2**, 440.
(15) ROSSINI et KNOWLTON. — *J. Res. Nat. Bur. Stand.* (1937), **19**, 605.
(16) GRENON et VIALLARD. — *J. Phys.* (1952), **13**, 310.
(17) GOOD, KIP et BROWN. — *Rev. Sci. Instr.* (1946), **17**, 262.
(18) HAINES. — *Rev. Sci. Instr.* (1936), **7**, 411.
(19) Cf. KORFF. — *Electron and nuclear counters*, D. Van Nostrand, N. Y. (1946).
(20) GRENON. — A paraître.

UNE NOUVELLE MÉTHODE DE CALCUL DES FONCTIONS D'ONDE MOLÉCULAIRES L'INTERACTION DE CONFIGURATION

Troisième Partie (*) : ETHYLÈNE, ALLYLE, BUTADIÈNE et LEURS IONS

(étude particulière des potentiels d'ionisation et des contributions des électrons π aux chaleurs d'activation des réactions de substitution)

par Odilon CHALVET et Raymond DAUDEL
Institut de Mécanique Ondulatoire appliquée à la Chimie et à la Radioactivité
(Centre de Chimie Théorique de France)

Manuscrit reçu le 9-10-52

SOMMAIRE

On applique ladite méthode à l'étude de l'éthylène, de l'allyle, du butadiène et de leurs ions positifs. On évalue notamment théoriquement les premiers potentiels d'ionisation de l'allyle et du butadiène et trouve respectivement 8,54 e.v. et 8,88 e.v., alors que l'expérience donne 9,05 et 9,02. On donne, par ailleurs, la répartition des charges chez l'allyle et son ion $[CH_2 \cdots CH \cdots CH_2]^+$.

On évalue enfin la contribution des électrons π aux chaleurs d'activation des réactions de substitution ayant lieu sur le carbone extrême de l'éthylène, de l'allyle et du butadiène.

1. Sur la molécule d'éthylène.

Parr et Crawford (1) ont étudié cette molécule à l'aide des interactions de configuration. Mais ils n'ont pas donné la valeur de l'énergie fondamentale des électrons π. Nous avons repris leur calcul en vue d'obtenir cette grandeur.

Rappelons les éléments de matrice intervenant dans ce calcul (2).

$$H_{I\,I} = 2\,\varepsilon_1 + \gamma_{11}$$
$$H_{IV\,IV} = 2\,\varepsilon_2 + \gamma_{22}$$
$$H_{I\,IV} = \delta_{12}$$

Avec Parr et Crawford, on adopte une distance moyenne d égale à 1,35 Å (*) entre les noyaux de carbone de l'éthylène dans son état fondamental et pour les fonctions atomiques L, les formes hydrogénoïdes usuelles avec effet d'écran ($Z_{eff} = 3{,}18$). Pour calculer l'interaction des cœurs sur les électrons π, on admet que les électrons K sont groupés avec les noyaux et forment des cœurs de charge $+ 4\,e$. Avec ces hypothèses et en utilisant les tables de Parr et Crawford (1) pour évaluer les intégrales atomiques, on trouve :

$$H_{I\,I} = 2\,W_{2p} - 11{,}8041 \text{ e.v.}$$
$$H_{IV\,IV} = 2\,W_{2p} + 0{,}6877 \text{ e.v.}$$
$$H_{I\,IV} = - 4{,}1567 \text{ e.v.}$$

où W_{2p} représente l'énergie d'un électron π dans un atome de carbone neutre.

La résolution du système séculaire conduit à la valeur :

$$E_1 = 2\,W_{2p} - 13{,}0608 \text{ e.v.} + R$$

pour l'énergie de liaison des électrons π dans l'état fondamental si R représente la répulsion entre les cœurs C^+.

Celle-ci vaut : $R = \dfrac{e^2}{d} = 10{,}59$ e.v. L'énergie E_1 s'écrit finalement :

$$E_1 = 2\,W_{2p} - 2{,}47 \text{ e.v.}$$

(*) 1re partie : O. Chalvet, R. Daudel, M. Roux, C. Sandorfy et C. Vroelant, *Journal de Chimie Physique* (1952), **49**, p. 262.

2e partie : R. Daudel, A. Laforgue et C. Vroelant, *ibidem* (1952) **49**, p. 545.

(1) *J. Chem. Phys.* (1948), **16**, p. 526.

(2) Pour les notations, voir Chalvet et coll. — *J. Chimie Physique* (1952), **49**, p. 267.

(*) Gallaway et Baker. — *J. Chem. Phys.* (1942), **10**, p. 88.

(1) Parr et Crawford. — *J. of Chem. Phys.* (1948), p. 1050.

2. Etude de l'ion positif de l'éthylène $(C_2H_4)^+$ et de l'énergie d'ionisation de l'éthylène.

Les deux configurations I et II n'ont pas même symétrie.



L'état fondamental correspond donc à la configuration I d'énergie :

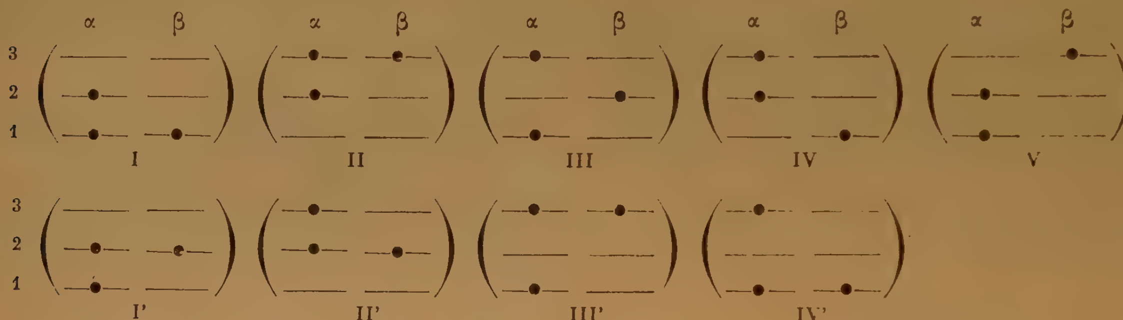
$$E_I^+ = \varepsilon_1 = W_{2p} - 12{,}44 \text{ e.v.} + R$$
$$= W_{2p} - 1{,}85 \text{ e.v.}$$

L'énergie de première ionisation de l'éthylène s'écrit :

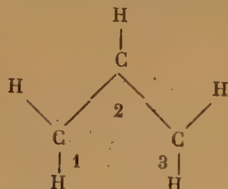
$$E_I^+ - E_1 = - W_{2p} + 0{,}62 \text{ e.v.}$$

3. Etude du radical allyle (1).

Le radical allyle contient trois électrons π et, par conséquent, correspond (pour une projection totale du spin égale à α) aux neuf configurations suivantes :



Pour évaluer les orbitales moléculaires φ_1, φ_2 et φ_3, nous avons adopté les données suivantes :



Le radical est considéré comme plan, les liaisons CC formant un angle de 120°. La distance CC a été évaluée à 1,39 Å en tenant compte de l'indice de liaison évalué par COULSON et de la relation entre ces indices et les distances interatomiques (*).

En adoptant toujours $Z_{eff} = 3{,}18$ pour les électrons L, on trouve pour les intégrales de recouvrement (1) :

$$S_{12} = 0{,}26 \qquad S_{13} = 0{,}04$$

La résolution du système séculaire L.C.A.O. donne pour les orbitales les énergies et les fonctions suivantes :

$$\varphi_1 = 0{,}4357\,\psi_a + 0{,}5836\,\psi_b + 0{,}4357\,\psi_c \quad \text{énergie} + 1{,}4934\,\beta \; (^2)$$
$$\varphi_2 = 0{,}7217\,\psi_a \qquad\qquad - 0{,}7217\,\psi_c \quad \text{énergie} - 0{,}1540\,\beta$$
$$\varphi_3 = 0{,}6022\,\psi_a - 0{,}8994\,\psi_b + 0{,}6022\,\psi_c \quad \text{énergie} - 1{,}3394\,\beta$$

On voit que φ_1 et φ_3 sont symétriques par rapport à l'axe binaire de la molécule alors que φ_2 est antisymétrique.

Les configurations I, II, III, IV et V sont donc antisymétriques, tandis que I', II', III' et IV' sont symétriques vis-à-vis du même axe. Elles se séparent en deux groupes.

Les règles démontrées dans la première partie (3) conduisent aux éléments de matrice suivants :

$$\text{I, I} = 2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \gamma_{11} + 2\gamma_{12} - \delta_{12},$$
$$\text{II, II} = \varepsilon_2 + 2\varepsilon_3 + \gamma_{33} + 2\gamma_{23} - \delta_{23},$$
$$\text{III, III} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \gamma_{12} + \gamma_{13} + \gamma_{23} - \delta_{13},$$
$$\text{IV, IV} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \gamma_{12} + \gamma_{13} + \gamma_{23} - \delta_{23},$$
$$\text{V, V} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \gamma_{12} + \gamma_{13} + \gamma_{23} - \delta_{12},$$
$$\text{I, II} = - \delta_{13},$$
$$\text{I, III} = \xi_{23}^{12},$$
$$\text{I, IV} = - \varepsilon_{13} - \xi_{11}^{13} - \xi_{13}^{22} + \xi_{12}^{23},$$
$$\text{I, V} = \varepsilon_{13} + \xi_{11}^{13} + \xi_{13}^{22}.$$

---

(1) D'après O. CHALVET. — *C. R.* (1952), **234**, p. 2369.

(*) COULSON. — *Trans. Far. Soc.* (1946), **42**, 265.
BUU HOÏ et coll. — *Rev. Scientifique* (1947), p. 1043.

---

(1) D'après PARR et CRAWFORD. — *J. of Chem. Phys.* (1948), p. 1050.

(2) En adoptant la notation de MULLIKEN.

(3) CHALVET et coll. — *J. Chimie Physique* (1952), **49**, p. 267.

$$\text{II, III} = \xi^{23}_{12},$$
$$\text{II, V} = -\varepsilon_{13} - \xi^{13}_{22} - \xi^{33}_{13} + \xi^{23}_{12},$$
$$\text{III, V} = \delta_{23},$$
$$\text{I}', \text{I}' = \varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 + \gamma_{22} + 2\gamma_{12} - \delta_{12},$$
$$\text{III}', \text{III}' = \varepsilon_1 + 2\varepsilon_3 + \gamma_{33} + 2\gamma_{13} - \delta_{13},$$
$$\text{I}', \text{II}' = -\varepsilon_{13} - 2\xi^{22}_{13} + \xi^{23}_{12},$$
$$\text{I}', \text{IV}' = \xi^{12}_{23},$$
$$\text{II}', \text{IV}' = \delta_{12},$$
$$\text{II, IV} = \varepsilon_{13} + \xi^{13}_{22} + \xi^{33}_{13},$$
$$\text{III, IV} = \delta_{12},$$
$$\text{IV, V} = -\delta_{13},$$
$$\text{II}', \text{II}' = 2\varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \gamma_{22} + 2\gamma_{23} - \delta_{23},$$
$$\text{IV}', \text{IV}' = 2\varepsilon_1 + \varepsilon_3 + \gamma_{11} + 2\gamma_{13} - \delta_{13},$$
$$\text{I}', \text{III}' = \delta_{23},$$
$$\text{II}', \text{III}' = \xi^{23}_{12},$$
$$\text{III}', \text{IV}' = \varepsilon_{13} + \xi^{11}_{13} + \xi^{33}_{13}.$$

Finalement, la résolution des systèmes séculaires correspondant conduit aux valeurs suivantes pour les énergies des électrons π des différents états énergétiques du radical allyle.

Tableau I		Tableau II	
^{2}B	$3\,W_{2p}$ — 29,01 eV	^{2}B	$3\,W_{2p}$ — 28,99 eV
^{2}A	— 26,87	^{2}A	— 26,54
^{4}B	— 25,30	^{4}B	— 25,22
^{2}A	— 20,44	^{2}A	— 19,12
^{2}B	— 18,47	^{2}B	— 16,83
^{2}A	— 16,74	^{2}B	— 16,34
^{2}B	— 15,94	^{2}A	— 14,62
^{2}A	— 10,59	^{2}A	— 10,53
^{2}B	— 8,84	^{2}B	— 9,33

Les résultats du tableau I correspondent au cas où les intégrales à trois centres sont négligées alors que ceux des tableaux II contiennent ces intégrales.

La notation A est mise pour symétrique par rapport à l'axe binaire et la notation B pour antisymétrique. Le chiffre en haut et à gauche de ce symbole indique la multiplicité de l'état.

D'après le tableau II, il y aurait lieu de s'attendre à ce que le spectre d'absorption « ultraviolet-visible » de l'allyle contienne comme premier système de bande un système correspondant à une transition :



$$^2\text{B} \rightarrow {}^2\text{A}$$

et à un maximum d'absorption correspondant à :

$$2{,}45 \text{ e.v.}$$

Cette valeur est sans doute trop forte si l'on adopte la conclusion relative à l'éthylène où la valeur théorique correspondante dépasse la valeur expérimentale (1).

De toute façon, elle indique un effet bathochrome considérable quand on passe de l'éthylène à l'allyle en accord avec le caractère radicalaire de ce dernier.

Toujours en utilisant les tables de Parr et Crawford concernant les intégrales atomiques, nous avons évalué les intégrales moléculaires et obtenu les valeurs suivantes :

	Sans tenir compte des intégrales à centres	En tenant compte des intégrales à trois centres
ε_1	W_{2p} — 18,0855	W_{2p} — 20,3219
ε_2	W_{2p} — 15,1686	W_{2p} — 14,9214
ε_3	W_{2p} — 16,3013	W_{2p} — 12,7865
ε_{13}....	+ 2,4049	+ 2,1313
γ_{11}....	10,1079	11,4175
γ_{22}....	11,4663	11,4663
γ_{33}....	13,4338	12,2820
γ_{12}....	9,4153	10,0602
γ_{23}....	12,1547	9,9236
γ_{13}....	12,0839	11,5519
δ_{12}....	4,3206	3,0996
δ_{23}....	1,3183	2,8474
δ_{13}....	3,1634	2,7795

L'état ^{4}B correspond au quadruplet également représentable par la configuration :

$$(1, 2, 3)$$

En tenant compte de la répulsion entre les cœurs, l'énergie des électrons π dans l'état fondamental s'écrit :

$$E_1 = 3\,W_{2p} - 2{,}47 \text{ e.v.}$$

Nous donnons ci-après un tableau des coefficients s_{pP} relatifs pour chaque état P à chaque configuration p.

		I	II	III	IV	V
Etat fondamental	Sans intégrales à trois centres	0,9304	0,2145	— 0,2378	— 0,0773	— 0,1606
	Avec intégrales à trois centres	0,9249	0,2049	— 0,2558	— 0,0812	— 0,1746
		I'	II'	III'	IV'	
Premier état excité	Sans intégrales à trois centres	0,7256	0,3318	— 0,1667	— 0,5793	
	Avec intégrales à trois centres	0,6507	0,3192	— 0,2563	— 0,6395	

(1) Hartmann. — *Z. f. Phys. Chemie* (1943), B **53**, 96.

Ces coefficients permettent d'évaluer les moments polaires μ_π associés aux électrons π et la répartition des charges caractéristiques de chacun de ces états (*).

Tableau des charges et moments polaires de l'allyle

Etat fondamental	Avec intégrales à trois centres	Sans intégrales à trois centres
	CH 1,11069	CH 1,10127
	CH_2 0,94465 — CH_2 0,94465	CH_2 0,94923 — CH_2 0,94923
	μ_π = 0,366 D	μ_π = 0,336 D

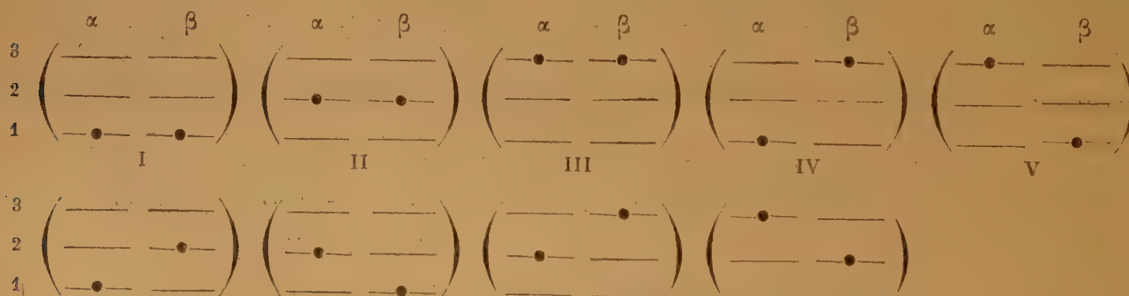
(On se souvient qu'en méthode L.C.A.O. standard, on trouverait partout une charge d'électrons π égale à 1) (1).

1er état excité		
	0,758 CH	0,663 CH
	CH_2 1,121 — CH_2 1,121	CH_2 1,168 — CH_2 1,168
	μ_π = 0,8023 D	μ_π = 1,117 D

On notera que le moment polaire μ_π croît en valeur absolue et change de sens quand on passe de l'état fondamental au premier état excité.

4. Etude de l'ion allyle $(CH_2 \text{---} CH \text{---} CH_2)^+$ et du potentiel d'ionisation du radical allyle.

Cet ion important en chimie organique contient les configurations suivantes :



Désirant étudier le potentiel d'ionisation du radical allyle, nous décrivons ici des résultats concernant un ion allyle présentant les mêmes caractéristiques géométriques que le radical.

Les orbitales φ et les intégrales moléculaires présentent donc les mêmes valeurs que dans le cas du radical.

Les niveaux énergétiques de l'ion sont donnés ci-après en tenant compte des intégrales à trois centres :

1B....	$2W_{2p}$ − 30,2870	Il ne présente donc pas un caractère de biradical, puisque l'état fondamental est singulet.
3A....	− 28,2375	
1A....	− 25,7617	
3B....	− 24,3355	La première transition permise entre états singulets : ${}^1B \longrightarrow {}^1A$ correspond à : 5,48 e.v.
1B....	− 22,7738	
3A....	− 20,6583	
1B....	− 16,2724	Le spectre d'absorption « ultra-violet visible » de l'ion allyle apparaît ainsi se placer entre celui de l'éthylène et celui du radical allyle.
1A....	− 11,2581	
1B....	− 10,3370	

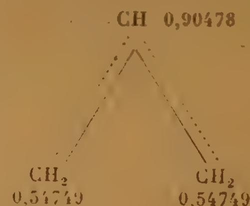
Compte tenu des répulsions entre cœurs, l'énergie des électrons π dans l'état fondamental se note :

$$E'_1 = 2\,W_{2p} - 3{,}76 \text{ e.v.}$$

et le potentiel d'ionisation du radical allyle est alors calculé égal à :

$$E'_1 - E_1 = -W_{2p} - 1{,}29 \text{ e.v.}$$

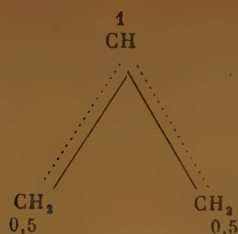
Dans l'état fondamental, la répartition des charges d'électron π de l'ion est la suivante :



(*) Les définitions et les méthodes de calcul de ces grandeurs font l'objet de la 2e partie de cette série d'articles.

(1) C. A. Coulson et H. C. Longuet-Higgins. — *Proc. Roy. Soc.* (1947), **A 192, 16**.

Rappelons qu'en L.C.A.O. classique, on obtient le diagramme suivant :



qui est assez peu différent du précédent.

5. Sur l'ion du butadiène $(CH_2=CH=CH=CH_2)^+$ et le potentiel d'ionisation du butadiène.

Dans des conditions toutes semblables et à partir des intégrales moléculaires évaluées par Coulson et Jacobs [1], on a pu déterminer l'énergie des électrons π du niveau fondamental de l'ion du butadiène compte tenu des répulsions entre les cœurs. On a trouvé :

$$E'_1 = 3\ W_{2p} - 3{,}72 \text{ e.v.}$$

En tenant compte de la valeur correspondante pour le butadiène $E_1 = 4\ W_{2p} - 2{,}77$ e.v. (valeur de Coulson et Jacobs [1] compte tenu des répulsions entre cœurs), on trouve pour le premier potentiel d'ionisation du butadiène la valeur :

$$E'_1 - E_1 = -W_{2p} - 0{,}95 \text{ e.v.}$$

6. Remarque sur les potentiels d'ionisation.

Nous avons jusqu'à présent obtenu pour les premières énergies d'ionisation les valeurs ci-après :

Ethylène........	$-W_{2p} + 0{,}62$ e.v.
Allyle	$-W_{2p} - 1{,}29$ e.v.
Butadiène	$-W_{2p} - 0{,}95$ e.v.

Pour comparer à l'expérience, il nous est nécessaire d'évaluer W_{2p}.

On peut le faire empiriquement à partir de la valeur expérimentale de la première énergie d'ionisation de l'éthylène [2], soit : 10,45 e.v. On trouve alors :

$$-W_{2p} = 10{,}45 - 0{,}62 = 9{,}83 \text{ e.v.}$$

Cette valeur entraîne pour l'allyle une énergie d'ionisation de : 8,54 e.v., alors que la valeur expérimentale [1] est de 9,05 et pour le butadiène une valeur de 8,88 e.v. au lieu de 9,02 e.v. [2].

L'accord entre théorie et expérience apparaît être ici excellent.

On peut également chercher à évaluer théoriquement W_{2p}.

L'énergie W_{2p} peut s'écrire :

$$W_{2p} = \int \psi_a(1)\ (T_1 + h_a(1))\ \psi_a(1)\, dt_1$$

L'opérateur $h_a(1)$ qui représente l'interaction du cœur de l'atome a sur l'électron π peut s'écrire, comme nous l'avons rappelé dans la première partie (*) :

$$h_a(1) = H_a(1) - \int \frac{e^2}{r_{ij}}\ \psi_a^2(j)\ d\tau_j$$

On en tire :

$$W_{2p} = (a\ T\ a) + (a\ H_a\ a) - (a, a, a, a)$$

Les deux dernières intégrales figurent dans les tables de Parr et Crawford [3] avec les notations :

$$\begin{cases} (A, b\ b)\ \rho=0 = -(a\ H_a\ a) \\ (a\ a, b\ b)\ \rho=0 = (a, a, a, a) \end{cases}$$

Reste le calcul de $(a\ T\ a)$.

Etant donné la forme de simple fonction hydrogénoïde adoptée pour $\psi_a(1)$, on trouve :

$$\int a\ T\ a\ d\tau = -\frac{Z^2 eff}{4} E_H$$

E_H étant l'énergie de liaison de l'électron de l'hydrogène, soit $E_H = -13{,}602$ e.v. On en tire :

$$(a\ T\ a) = +34{,}3872 \text{ e.v.}$$

et finalement :

$$W_{2p} = 34{,}3872 - 25{,}3427 - 16{,}9298 = -7{,}8853 \text{ e.v.}$$

Cette grandeur est plus faible en valeur absolue que la valeur empirique. Ceci n'est point étonnant en raison de la forme même des approximations et notamment de la transparence trop faible que l'on a attribuée aux électrons K.

---

(1) Coulson et Jacobs. — *Proc. Roy. Soc.* (1951), **206**, p. 287 et Jacobs (*Thèse*, The University London, pp. 35 et 36). Nous tenons à remercier ici bien vivement le Professeur Coulson F. R. S. qui nous a aimablement communiqué les données de la thèse de Miss Jacobs.

(2) W. C. Price et W. T. Tutte. — *P. R. S.* (1940), **A 174**, 207. W. C. Price. — *Chem. Rev.* (1947), **41**, 257.

(1) M. G. Evans et M. Szwarc. — *J. Chem. Phys.* (1951), **19**, 1322.

(2) Cité d'après R. S. Mulliken. — *J. Chimie Phys.* (1949), **46**, p. 216.

(3) Parr et Crawford. — *J. of Chem. Phys.* (1948), p. 1050.

(*) *Loc. cit.*, note de la page 268.

7. Remarque sur les énergies des électrons π dans l'état fondamental.

Les courbes de la figure 1 montrent que pour les ions d'une part et les molécules ou radicaux libres d'autre part, il existe une relation quasi-linéaire entre les énergies des électrons π et le nombre des atomes de carbones de l'entité étudiée.

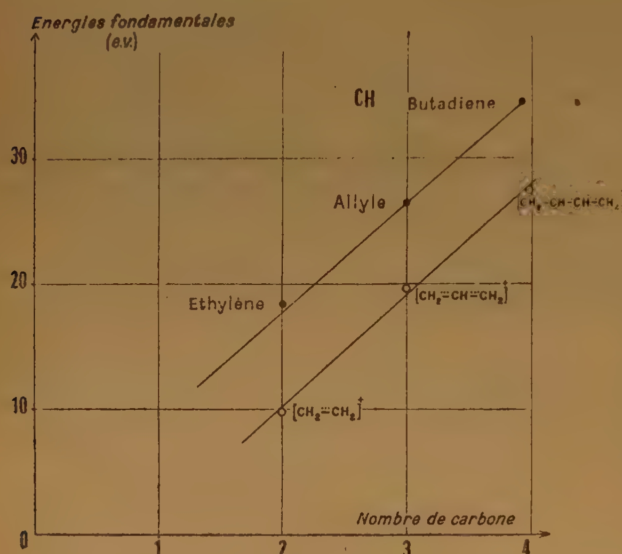


Fig. 1.

La courbe relative aux ions présente une pente plus forte, ce qui explique la baisse du potentiel d'ionisation avec l'augmentation du nombre des atomes.

Les énergies utilisées pour ces courbes ont été calculées en adoptant pour W_{2p} la valeur calculée, soit : 7,88 e.v.

8. Remarque sur la contribution des électrons π aux chaleurs d'activation des réactions de substitution bimoléculaire se produisant sur les atomes extrêmes des molécules et radicaux étudiés.

Les résultats obtenus jusqu'à présent permettent d'obtenir un ordre de grandeur de ces contributions.

Par exemple, si nous considérons le cas du butadiène, on peut chercher à évaluer cette contribution selon les hypothèses de WHELAND (1).

Elle consiste à dire que cette grandeur peut être estimée en faisant la différence entre l'énergie des électrons π chez le butadiène et celle du complexe intermédiaire formé au cours de la réaction en admettant que le carbone perturbé sort du domaine conjugué.

(1) WHELAND. — *J. Am. Chem. Soc.* (1942), **64**, 900.

Dans le cas de l'attaque du trans-butadiène sur un carbone extrême, le complexe peut alors être noté de la façon suivante si X représente le réactif (fig. 2).

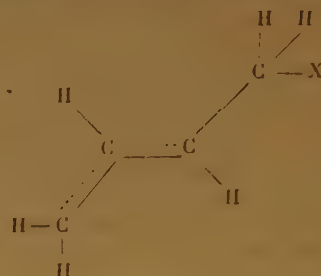


Fig. 2.

Si, de plus, le réactif X est radicalaire, le nombre des électrons π du domaine conjugué est égal à 3. L'énergie des électrons π de ce domaine égale donc celle de l'allyle et la contribution ΔE_π cherchée s'écrit :

$$\Delta E_\pi = 34{,}29 - 26{,}11 = 8{,}18 \text{ e.v.}$$

(en adoptant le W_{2p} calculé).

Dans le cas de l'allyle, on trouve : 7,87 e.v.
et dans le cas de l'éthylène : 10,36 e.v.

On peut comparer ces résultats à ceux de la méthode L.C.A.O. :

Substance	Ethylène	Allyle	Butadiène
Valeur L.C.A.O.	$\alpha + 2\beta$	$\alpha + 0{,}828\,\beta$	$\alpha + 1{,}644\,\beta$
Valeur int. de conf.	10,36	7,87	8,18

Les deux méthodes classent ainsi ces contributions aux chaleurs d'activation dans le même ordre si l'on admet pour α une valeur indépendante de la molécule étudiée, l'ordre des réactivités à la substitution étant :



allyle > butadiène > éthylène

mais la méthode des interactions de configuration atténue de ce point de vue la différence entre allyle et butadiène par rapport à la méthode L.C.A.O. (*).

Nous exprimons nos remerciements les plus sincères à Mme ROUX, MM. MASSE et VROELANT pour de nombreuses discussions et le contrôle des calculs numériques.

(*) Notons enfin que les données numériques de cet article permettent également d'évaluer, par simple différence, les mêmes contributions aux chaleurs d'activation dans le cas d'un réactif électrophile.

SUR LE SPECTRE I. R. ET LA STRUCTURE DES ACIDES AMINÉS A L'ÉTAT SEC ET EN SOLUTION AQUEUSE

par H. LENORMANT

Manuscrit reçu le 16-10-52

I

Introduction.

La structure des acides aminés a été étudiée par un assez grand nombre d'auteurs qui ont utilisé les spectrographies moléculaires Raman et infrarouge et la diffraction des rayons X.

Les travaux initiaux et fondamentaux sont ceux de Wrigth et Lee (I. R.) (11), Edsall (Raman) (6) et Bernal (rayons X) (2). Ces travaux ont, par la suite, été repris et développés soit par les auteurs précédents, soit par d'autres travailleurs : Duval et Lecomte (5), Sannie et Poremski (10), Albrecht et Corey (1) et nous-mêmes (8).

Cet ensemble de travaux a permis d'acquérir un certain nombre de données qu'il convient de préciser :

Edsall (6) a constaté (Raman), d'une part, l'absence de bande C = O entre 1.600 et 1.700 cm^{-} et, d'autre part, la position anormale des fréquences NH (vers 2.900-3.000 cm^{-1}). Ces faits ont permis à l'auteur de conclure que les acides aminés sont bien des ions doubles, conformément aux données classiques de l'électro-titration.

Ces résultats ont été confirmés par Duval et Lecomte (5), Wrigth et Lee (11) et nous-mêmes (8) qui ont observé dans l'infrarouge, en lieu et place de la bande 1.750 cm^{-1} des acides, une bande à 1.600-1.500 cm^{-1} caractéristique du carboxyle ionisé

Tous les auteurs ont également vu reparaître la bande 1.750 cm^{-1} dans le cas des chlorhydrates d'amino-acides ou d'amino-acides en milieu fortement acide. La région de 3 μ ne subit pas de modification (Edsall (6)). La fonction amine est donc ici la seule qui soit ionisée, tandis que la fonction acide reprend sa structure dissymétrique COOH.

En milieu alcalin, l'inverse se produit : une très forte bande I. R. est visible vers 1.550 cm^{-1} comme dans les sels métalliques d'acides gras et les bandes de la région de 3 μ se déplacent vers 3.300-3.400 cm^{-1} (Edsall (6)), prenant alors l'aspect des bandes de la fonction amine non ionisée.

Par la méthode de diffraction des rayons X, Bernal (2) avait montré l'existence de deux structure cristallines α et β selon que dans l'arrangement cristallin, les molécules sont juxtaposées deux à deux (forme α) ou décalées l'une par rapport à l'autre (forme β).

Albrecht et Corey (1) ont déterminé les diverses distances interatomiques dans la molécule qui sont : C — N = 1,39 Å, C — C = 1,52 Å, C — O_a = 1,25 Å, C — O_b = 1,27 Å et suggèrent la présence de liaisons hydrogène entre NH^3 et C — O, la distance N—H—O étant de 2,69 Å.

Il convient de remarquer, dans ces résultats, la persistance d'une certaine dissymétrie du carboxyle ionisé et l'anomalie de la distance C — N qui est de 1,39 Å, alors que la valeur normale est 1,47 Å.

Plus récemment, J. Dohohue (4), d'une part, et Corey (3), d'autre part, ont quelque peu rectifié ces résultats. La distance CN serait normale, vers 1,49 Å, par contre, la dissymétrie du carboxyle serait beaucoup plus marquée : 1,21 Å pour l'un des C — O et 1,27 Å pour le second.

Malgré l'importance de ces résultats, il reste de nombreuses lacunes et incertitudes dans l'identification des bandes des acides aminés, mais surtout l'étude des amino-acides en solution aqueuse est très incomplète. C'est un certain nombre de ces lacunes que nous avons essayé de combler.

II

Spectre des acides aminés à l'état sec.

A) *Le glycocolle* (fig. 1) évaporé sur lame ou sous forme d'une fine poudre cristalline homogénéisée par du nujol donne un spectre dominé dans la région de 5 à 7 μ par deux bandes fortes :

Bande A 6,17 μ — 6,20 μ(1.615-1.590 cm^{-1}) F
Bande B 6,58 μ(1.520 cm^{-1}) TF

Dans la région de 3 μ, existe un massif de bandes comportant au moins six composantes étagées entre 3,15 μ et 3,80 μ (3.175 et 2.630 cm^{-1}) et dont les deux sommets principaux sont à 3,15 μ (3,175 cm^{-1}) et à 3,415 μ (2.940 cm^{-1}). Cette dernière bande, bien que située dans la région spectrale de ν (CH^2), n'est qu'en très faible partie due à ce groupement. En effet, elle se déplace, comme nous le verrons plus loin, par deutération du groupement NH^3. Il s'agit donc bien de vibrations ν (NH). Elles correspondent aux fréquences RAMAN observées par EDSALL [6] et caractérisent la fonction amine ionisée.

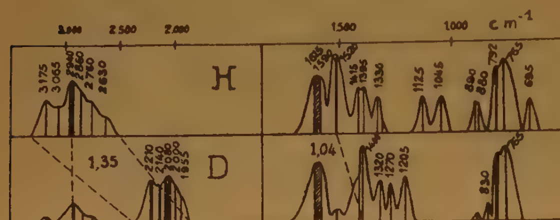


Fig. 1.

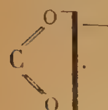
Dans le chlorhydrate de glycocolle, à l'état sec, la bande 6,15-6,23 μ disparaît tandis que se développe une forte bande à 5,72 μ (1.750 cm^{-1}). La bande 6,58 μ disparaît, mais semble remplacée par une bande plus faible à 6,70 μ (1.490 cm^{-1}) ; la région de 3 μ est à peu près inchangée.

Dans le sel de sodium du glycocolle apparaissent deux fortes bandes, l'une très forte et large entre 6,24 μ et 6,37 μ (1.610 et 1.570 cm^{-1}), l'autre moyenne et large également vers 7,015 μ - 7,12 μ (1.425-1.405 cm^{-1}). Dans la région de 3, le massif de bandes entre 3,15 μ et 3,80 μ diminue considérablement d'intensité tandis que se développe une forte bande à 2,97 μ (3.351 cm^{-1}).

L'interprétation et l'attribution des bandes est facile dans le cas des chlorhydrates de glycocolle et du sel de sodium :

a) la bande 5,72 μ du chlorhydrate est le C = O du carboxyle non ionisé tandis que le massif de bandes entre 3,15 μ et 3,80 μ (3.175-2.630 cm^{-1}) caractérise le groupement amine ionisé $(NH^3)^*$;

b) les deux bandes 6,24-6,37 μ (1.610-1.570 cm^{-1}) et 7,015-7,12 μ (1.425-1.570 cm^{-1}) sont les deux vibrations de valence *νa* et *νs* du carboxyle ionisé



. La bande 2,97 μ (3.351 cm^{-1}) est due au groupement NH^2 non ionisé.

L'interprétation du spectre de l'amino-acide proprement dit est autrement délicate. Dans un précédent travail [8], nous avions attribué la bande A (1.615-1.590 cm^{-1}) au carboxyle parce qu'elle existe seule dans le cas des amino-acides substitués sur l'azote et qu'elle disparaît dans le chlorhydrate pour être remplacée par la bande 5,72 μ.

Il n'y a pas lieu actuellement de changer d'opinion car elle est confirmée par les résultats que nous avons obtenus depuis et qui sont exposés plus loin.

Il convient cependant de noter que cette bande n'est pas à la même place que dans le sel métallique de l'amino-acide. Ce phénomène qui est plus apparent encore en solution n'est pas dû au fait que l'on passe d'un sel d'ammonium à un sel métallique, car la vibration du carboxyle ionisé qu'elle représente est à peu près constante, dans les sels d'acides gras, quelle que soit la nature du cation. En particulier, la fréquence ne change pas en passant d'un sel d'amine à un sel de sodium.

L'origine de la bande B 6,58 μ (1.520 cm^{-1}) est plus difficile à déterminer. Nous avions précédemment pensé qu'il s'agissait d'un δ $(NH^3)^+$ parce qu'il existe une fréquence semblable dans $Cl^{2-}NH^{+3}\text{-}NH^{+3}$ et qu'elle paraissait persister avec seulement un léger déplacement dans le chlorhydrate de glycocolle. Nous avions également noté qu'elle est absente dans les amino-acides substitués sur l'azote [8].

Actuellement, cette opinion ne peut être défendue. Le chlorhydrate d'hydrazine paraît être un cas particulier et nous n'avons retrouvé cette bande dans aucun des autres sels d'amines que nous avons examinés.

D'autre part, les résultats obtenus avec le glycocolle deutéré sur l'azote sont incompatibles avec cette hypothèse.

Le spectre du glycocolle deutéré sur l'azote ND^{+3}-CH^2-COO^- présente entre 4,53 et 5,115 μ (2.210 et 1.955 cm^{-1}) un massif de bandes qui est manifestement l'homologue de celui situé entre 3,15 et 3,80 μ (3.175 et 2.630 cm^{-1}) du produit non deutéré. La chute de fréquence des différentes composantes de ce massif en passant du produit léger au produit lourd est de l'ordre de 1/1,35, ce qui confirme qu'il s'agit bien de vibrations intéressant respectivement ND^{3+} ou NH^{3+}.

On retrouve inchangée la bande 6,17-6,23 μ (1.615-1.590 cm^{-1}) du produit léger, ce qui s'accorde bien avec l'origine qui lui a été attribuée, à savoir le carboxyle ionisé.

La bande 6,58 μ (1.520 cm^{-1}) du dérivé hydrogéné ne subit qu'un faible déplacement avec la deutération : sa place nouvelle est à 7,145 μ (1.400 cm^{-1}), le

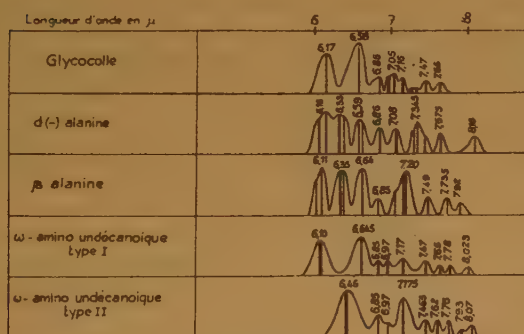
rapport des fréquences n'est que de 1/1,04, ce qui ne peut s'accorder avec l'hypothèse d'un $\delta(NH^3)^+$. Il convient de remarquer qu'elle se comporte d'une manière toute semblable à la bande 6,40 μ (1.560 cm^{-1}) des amides monosubstituées et de la liaison peptidique, dont la signification est incertaine et discutée.

Peut-être s'agit-il d'une bande du COO^- déplacée par une perturbation induite par les liaisons hydrogène.

On doit d'ailleurs être très prudent dans l'interprétation des effets de la deutération. L'effet isotopique dans la région de 6 à 13 μ est très complexe. Outre l'apparent changement de fréquence de la bande 6,58 μ (1.520 cm^{-1}) dont nous venons de parler, on peut noter que seules les bandes 7,505 μ (1.330 cm^{-1}) moyenne et 12,60-13,08 μ (792-765 cm^{-1}) forte restent inchangées.

Le doublet 8,83-8,91 μ (1.120 cm^{-1}) du produit léger se déplace paradoxalement vers les courtes longueurs d'ondes (8,50-8,63 μ) (— 1.170 cm^{-1}) avec la deutération. Les bandes 9,64 μ, 11 μ et 11,17 μ disparaissent tandis qu'on trouve, dans le produit deutéré, une bande nouvelle assez forte à 7,875 μ (1.205 cm^{-1}) et un certain nombre de bandes assez faibles à 8,23 - 9,52 - 9,82 - 10,33 et 12,15 μ. Il n'est pas possible actuellement de rendre compte d'une manière satisfaisante de tous ces phénomènes.

C) *Les spectres d'amino-acides divers α, β ou ω aminés*, dont nous avons récemment repris l'étude, confirment la complexité spectrale généralement présentée par ces corps à l'état sec (fig. 2).



Acides aminés
état sec –
Fig. 2.

Les divers échantillons d'α-amino-acides et de β alanine que nous avons examinés présentent en plus des deux bandes A et B du glycocolle des bandes supplémentaires situées respectivement vers 6,30-6,40 μ (1.530-1.560 cm^{-1}) et vers 7 μ (1.430 cm^{-1}) (fig. 2).

Cette complexité est particulière à l'état solide et, comme nous le verrons plus loin, disparaît en solution. Elle est probablement due à la présence simultanée de plusieurs formes cristallines dans les échantillons examinés. C'est du moins la seule explication possible des curieux phénomènes que nous avons observés avec l'acide ω-amino undecanoïque. Sur deux échantillons de cette substance pure préparés par la même méthode, l'un présentait un spectre étroitement apparenté à celui du glycocolle avec deux bandes principales à 6,10 μ (1.640 cm^{-1}) et à 6,645 μ (1.500 cm^{-1}) ; dans l'autre échantillon, les deux principales bandes avaient une autre position : à 6,41 μ (1.560 cm^{-1}) et à 6,805 μ (1.470 cm^{-1}). Chaque courbe spectrale correspond à des clichés de rayons X différents. Il y a donc bien dans ce cas des systèmes cristallins distincts correspondant chacun à un spectre I. R. particulier.

III

Spectres I. R. des acides aminés en solution dans l'eau lourde.

Les données précédentes concernent seulement les amino-acides à l'état sec dans un état cristallin plus ou moins bien déterminé. Il n'est pas douteux, ainsi que nous venons de le voir, que les courbes observées dépendent des perturbations provoquées par les forces intermoléculaires existant dans les cristaux. D'autre part, la structure à l'état sec peut être assez différente de ce qu'elle est en solution, particulièrement en solution aqueuse. Or, il est important, du point de vue biologique, de connaître l'état des acides aminés en solution dans l'eau.

Des études en solution aqueuse ont déjà été effectuées avec l'effet Raman. Mais certaines bandes dans la région de 6 μ, en particulier la bande de 1.560 cm^{-1} de l'ion carboxyle, y sont très faibles et souvent absentes.

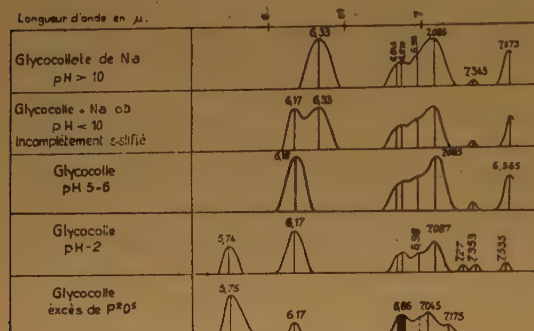
D'autre part, l'opacité extrême de H_2O et sa forte bande à 6 μ ne permettent pas d'obtenir de spectre I. R. satisfaisant en solution aqueuse.

Gore, Barnes et Petersen (7) ont montré que la transparence relativement bonne de D_2O entre 5 μ et 7,8 μ (2.000 et 1.320 cm^{-1}) permet l'utilisation de ce solvant en infrarouge.

Nous avons employé des amino-acides deutérés sur l'azote par une cristallisation préalable dans D_2O. De très bons spectres sont obtenus avec des cuves

de 2 à 4 centièmes de millimètres d'épaisseur et des solutions voisines de la normalité.

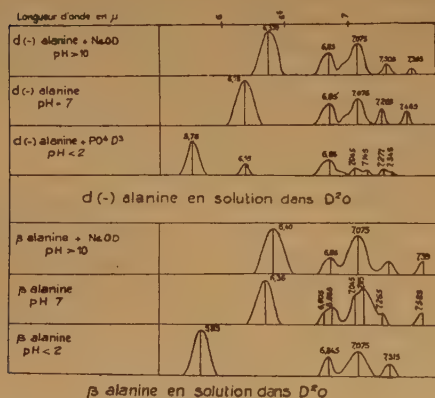
a) Dans ces conditions, un premier fait remarquable, que l'on peut déjà remarquer sur les spectres publiés par GORE, BARNES et PETERSEN, est la simplicité de la courbe, même dans le cas des amino-acides dont les spectres à l'état sec sont complexes (α alanine-β alanine) (fig. 3 et 4).



Glycocolle en solution dans D^2O.

Fig. 3.

On note seulement deux fortes bandes, l'une vers 7,10 μ (1.400 cm^{-1}), l'autre vers 6,18-6,34 μ (1.620-1.570 cm^{-1}) qui sont sans aucun doute les deux vibrations de valence ν_a et ν_s du carboxyle ionisé de l'ion amphotère.



β alanine en solution dans D^2O

Fig. 4.

b) Le second fait remarquable est le comportement en fonction du pH de la bande située au voisinage de 1.620 cm^{-1}. Cette bande disparaît en milieu fortement acide pour être remplacée par une autre bande vers 5,75 μ (1.740 cm^{-1}), caractéristique du carboxyle non ionisé.

En milieu alcalin, elle disparaît également pour faire place alors à une bande située vers 6,35 μ (1.570 cm^{-1}).

Si l'adjonction de soude ou d'acide lourd est insuffisante pour supprimer totalement l'ionisation d'une des fonctions de l'amino-acide, on observe la coexistence de deux bandes répondant l'une au carboxyle de l'ion double, l'autre à celui de l'ion simple, anion ou cation.

La différence spectrale du carboxyle non ionisé (milieu acide) et du carboxyle ionisé (milieu neutre ou alcalin) ne pose pas de problème spécial. Il existe, en effet, un changement de structure accompagnant l'ionisation qui n'est plus discutée actuellement. Par contre, la variation des bandes de l'ion carboxyle selon qu'il s'agit de l'ion double ou de l'anion, et que l'on observe aussi bien à l'état sec qu'en solution aqueuse, ne s'explique pas aussi simplement.

Si l'anomalie n'existait que pour le cristal, il serait possible d'invoquer l'action des forces intermoléculaires et principalement les liaisons hydrogènes ; c'est ainsi que COREY [3] a expliqué la dissymétrie légère de la structure du carboxyle ionisé mise en évidence par les clichés de rayons X. Cette explication ne peut être retenue dans le cas d'une solution.

L'action directe du pH sur la structure du carboxyle, qui se manifeste dans la zone acide, en ce sens que l'abaissement du pH diminue la dissociation de cette fonction et provoque l'apparition de la structure dissymétrique $-\overset{O \diagup\!\!\diagup}{C}-OH$, n'intervient pas dans la zone alcaline. A partir du point isoélectrique, en effet, la totalité des carboxyles étant ionisés, l'élévation plus grande du pH ne peut plus rien changer.

Par contre, il apparaît nettement que l'influence du pH sur le carboxyle est indirecte et que ce dernier n'est modifié que dans la mesure où la fonction amine est elle-même transformée. En effet, si l'on compare les résultats obtenus avec le glycocolle et avec la bétaïne (base forte), on constate que la transformation de structure du carboxyle aisément provoquée dans le premier cas (base faible) est inaccessible dans le second (base forte), au moins dans les conditions expérimentales où nous nous sommes placés (pH maximum 12).

Une autre explication pourrait être une action directe du changement de nature du cation, NH^{3+} dans le zwitterion, Na^+ dans l'ion simple. Mais cela est peu vraisemblable, car dans le cas de l'ion acétate, le fait qu'il s'agisse d'un acétate de Na ou de NH^4 n'a pas d'influence sur la position de la bande 6,40 μ.

Tout conduit donc à penser que la bande 6,18 μ (1.640 cm^{-1}) de l'ion double est anormalement placée parce que coexistent sur la même molécule deux charges de signes opposés.

En milieu alcalin, la fonction amine est déchargée et le carboxyle ionisé redevient normal avec sa bande vers 6,40 μ (1.560 cm^{-1}) comme dans le cas des acides gras saturés aliphatiques.

Cette perturbation est conditionnée par la proximité des deux charges qui, dans les α-amino-acides, ne sont séparées que par un seul carbone.

Dans le cas de la β-alanine, les deux charges sont plus éloignées puisque deux CH_2 les séparent, l'influence réciproque doit être plus faible. Effectivement, il y a peu de différence entre les spectres de l'ion double (6,34 μ-1.370 cm^{-1}) et de l'anion NH_2-CH^2-CH^2-COO^- (6,40 μ-1.560 cm^{-1}) (fig. 4).

Discussion générale et conclusions.

En utilisant l'eau lourde comme agent de deutération ou comme solvant pour l'étude spectrale infrarouge, nous avons pu apporter d'assez nombreuses données. Certaines ne font que confirmer des résultats déjà acquis alors que d'autres donnent des renseignements nouveaux.

Dans la première catégorie, il faut ranger tous les faits qui ont trait à l'ionisation simultanée des deux fonctions acide et amine dans les cristaux du corps pur et dans les solutions isoélectriques, ainsi qu'au changement de structure qui accompagne l'apparition du cation en milieu acide. Nous n'insisterons pas sur ce point qui n'offre plus actuellement d'intérêt particulier et qui, d'autre part, a été développé plus haut.

Pour le reste, sans revenir sur l'interprétation spectrographique qui a été discutée dans le cours de l'exposé, nous envisagerons ici certains points particuliers et la signification générale des résultats.

I) La complexité de l'effet de deutération de la fonction aminée, dans la région au-delà de 6 μ pose un problème important. On le retrouve d'une manière assez semblable dans le cas de la liaison peptidique dont le spectre infrarouge, malgré le grand nombre de travaux sur ce sujet, n'a pas reçu d'explication satisfaisante.

Il est probable que ceci tient à l'insuffisance du raisonnement habituellement pratiqué à l'heure actuelle, et qui consiste à rattacher chaque bande observée à un groupement particulier de la molécule. En réalité, les vibrations de tous ces groupements sont plus ou moins couplées et, de ce fait, réagissent les unes sur les autres en modifiant profondément, dans certains cas, les vibrations originales. Il convient alors d'envisager les modes de vibration de la molécule entière, ce qui conduit malheureusement, en général, à des calculs d'une complexité excessive.

Dans le cas particulier de l'allène $H_2C{=}C{=}CH_2$ et de l'allène D_4, complètement étudié par LORD et OCAMPO [9], il apparaît que la deutération altère d'une façon beaucoup plus considérable l'une des vibrations dites $\nu(C{=}C{=}C)$ que les vibrations dites $\delta(CH_2)$. Aussi, n'est-il pas douteux que cette distinction est ici tout à fait artificielle. Il en est probablement de même en ce qui concerne les α-amino-acides (et aussi la liaison peptidique). La distinction des δ(NH) et des vibrations des doubles liaisons est une simplification exagérée ne correspondant pas à la réalité.

II) La relative simplicité de la courbe spectrale, en solution, provient de ce que les molécules sont alors libérées des forces de cohésion intermoléculaires existant dans le cristal. On peut mieux se rendre compte des fréquences propres de celles-ci et plus facilement remarquer les anomalies.

L'une des bandes du carboxyle ionisé est de fréquence anormalement élevée (6,14 μ) dans le cas des α-amino-acides. Nous avons vu que cela est dû à la proximité des deux charges de signes opposés. On peut se demander par quel mécanisme se produit ce phénomène.

Une première hypothèse est que la haute dipolarité de la molécule provoque un déplacement électronique intramoléculaire et des modifications dans les forces de liaisons. En faveur de cette opinion, on peut invoquer la dissymétrie du groupement carboxyle ionisé (ALBRECHT et COREY [1]).

Une autre interprétation possible est l'établissement d'une forte liaison hydrogène intramoléculaire entre l'un des oxygènes du carboxyle et le groupement ammonium. La distance O.....N est favorable à cette conception, mais l'anomalie de fréquence du carboxyle se rencontre dans le cas de la bétaïne dont la constitution rend beaucoup plus problématique l'existence d'une liaison hydrogène. C'est là une objection importante et la première hypothèse serait la plus satisfaisante si les données obtenues à l'état sec ne venaient compliquer la question.

En effet, si en solution, on peut aisément distinguer les α-amino-acides ayant une forte bande à 6,14 μ des β amino-acides avec une bande vers 6,40 μ, il en est tout autrement lorsque les spectres sont obtenus à l'état sec.

On rencontre alors, sauf avec le glycocolle, les deux types de spectre dans toutes les variétés d'amino-acides. La prédominance de l'un ou l'autre

de ces types paraît due en grande partie à la structure cristalline du produit examiné. Ceci indique que les forces intermoléculaires jouent un rôle important dans la position des bandes, ce qui est difficile à concilier avec les faits discutés précédemment.

Il y a là deux constatations expérimentales apparemment opposées que l'on ne peut interpréter actuellement d'une manière satisfaisante et qui nécessitent une nouvelle expérimentation.

BIBLIOGRAPHIE

(1) ALBRECHT et R. B. COREY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1087.
(2) J. D. BERNAL. — *Z. Kristall.*, 1931, **78**, 363.
(3) R. B. COREY. — *Progrès dans la chimie des substances organiques naturelles*, 1951, VII, 310.
(4) J. DONOHUE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 949.
(5) C. DUVAL et J. LECOMTE. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1943, **10**, 180.
(6) J. T. EDSALL. — *J. Chem. Physics*, 1935, **4**, 1.
(7) GORE R. C., R. B. BARNES et E. PETERSEN. — *Analit. Chem.*, 1949, **21**, 382.
(8) H. LENORMANT. — *J. Chim. Phys.*, 1946, **43**, 327.
(9) R. C. LORD et J. OCAMPO. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 260.
(10) SANIE et POREMSKI. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1941, **8**, 702.
(11) WRIGHT et LEE. — *Nature*, 1935, **136**, 300.

RECHERCHES THÉORIQUES SUR LES BENZOHEPTALÈNES

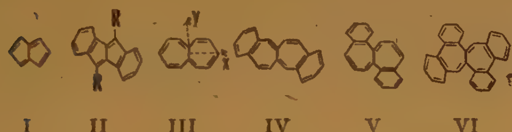
par Gaston BERTHIER, Bernard PULLMAN et Mme Jeanne BAUDET
Institut du Radium, 11, rue Pierre-Curie, Paris (Ve)

Manuscrit reçu le 16-10-52

RÉSUMÉ

Les auteurs étudient, par la méthode des orbitales moléculaires, les principales caractéristiques de la structure électronique de l'heptalène et de ses homologues supérieurs. Les résultats du calcul sont comparés avec ceux obtenus antérieurement dans la série du pentalène. Il s'avère que l'heptalène et les dibenzoheptalènes devraient manifester une forte diminution de l'anisotropie diamagnétique sous l'effet de la délocalisation électronique. Il se peut que leur non-existence soit liée à ce phénomène exceptionnel.

De nombreux travaux théoriques et expérimentaux [1] ont été consacrés récemment à l'étude de la structure électronique du pentalène (I), de ses dérivés benzéniques du type (II) et de l'heptalène (III). Dans la série du pentalène, les recherches



expérimentales ont été marquées par des succès appréciables : bien qu'on n'ait pas réussi à préparer le pentalène lui-même [2], on a pu synthétiser et étudier physicochimiquement, non seulement des dérivés substitués simples du dibenzopentalène (II avec R = CH_3, Ph ou Cl) [3], mais très récemment le dibenzopentalène lui-même (II avec R = H) [4]. Peut-être doit-on penser que la préparation effective du dibenzopentalène n'est pas sans rapports avec la disparition dans ce composé des caractéristiques exceptionnelles que la théorie attribue au pentalène lui-même et utilise pour en expliquer la non-existence [5]. A vrai dire, il subsiste une légère anomalie dans une des propriétés électroniques que la théorie prévoit pour le dibenzopentalène : la délocalisation des électrons π devrait y provoquer une diminution de la susceptibilité diamagnétique selon l'axe perpendiculaire au plan de la molécule. Toutefois, cette diminution qui est considérable dans le pentalène, devient presque négligeable dans le dibenzopentalène, et on pouvait concevoir qu'une légère perturbation de la structure théorique due, par exemple, à l'effet des tensions internes ou à l'influence d'un substituant, risque de faire disparaître l'anomalie. La mesure récente de la susceptibilité diamagnétique du diméthyl- et du diphényldibenzopentalène, tout en indiquant le caractère particulier du noyau pentalénique, a confirmé ce point de vue [6].

Dans la série de l'heptalène, au contraire, toutes les tentatives de préparation de l'hydrocarbure de base (III) comme de ses benzologues ont jusqu'ici échoué, de sorte qu'on ne connaît à l'heure actuelle aucun représentant de cette catégorie de composés [7]. Dans cet article, consacré à l'étude théorique de l'heptalène et surtout des dibenzoheptalènes isomères, nous nous sommes proposés de rechercher si les caractéristiques électroniques de ces composés présentent des particularités qui puissent éventuellement en expliquer la non-existence. Des composés envisagés, seul l'heptalène (III) avait été étudié précédemment [8, 9, 10, 11] ; il montrait apparemment les mêmes anomalies que le pentalène : propriétés particulières d'antisymétrie de la fonction d'onde associée à l'état fondamental de la molécule dans la méthode de la mésomérie et appartenance au groupe des molécules *pseudo*-aromatiques au sens de Craig [10] ; valeur *négative* de l'indice de Penney de la liaison binucléaire ; *diminution* de la susceptibilité diamagnétique selon l'axe perpendiculaire au plan de la molécule, encore plus importante d'ailleurs que dans le cas du pentalène [11]. La non-existence de l'heptalène n'est donc pas plus surprenante que celle du pentalène.

Nous étendons ici l'étude théorique aux deux dibenzoheptalènes (IV) et (V) qui, parmi les différents isomères possibles, paraissent, *a priori*, être le plus facilement synthétisables. Cette étude a été effectuée par la méthode des orbitales moléculaires dans son approximation habituelle [12], qui fournit, dans le cas des dibenzopentalènes, des résultats en bon accord avec l'expérience. Les tableaux I et II et les figures 1 et 2 contiennent l'ensemble des données

théoriques qu'on peut ainsi obtenir pour ces deux composés, ainsi que les données correspondantes relatives à l'heptalène lui-même.

TABLEAU I

Energies des orbitales moléculaires

$m = \frac{E - E^0}{\gamma}$	Heptalène	Dibenzo-heptalène IV	Dibenzo-heptalène V
		S — 5,2485	A — 5,8952
		A — 5,2351	S — 5,1117
		A — 4,5842	A — 3,8902
		S — 2,4241	S — 2,6118
	A_xS_y — 4,7436	A — 2,0914	A — 2,2294
	S_xS_y — 3,5873	S — 1,8820	S — 1,6735
Orbitales libres	S_xA_y — 3,0548	A — 1,4569	A — 1,3333
	A_xA_y — 1,3333	S — 1,0942	S — 1,3333
	S_xS_y — 0,7985	S — 0,5985	S — 0,4985
	A_xS_y — 0,3373	A — 0,3693	A — 0,4699
	S_xA_y 0	A 0,0919	A 0,0746
	A_xA_y 0,8000	S 0,5696	S 0,6470
	S_xS_y 0,9910	A 0,7569	A 0,8000
Orbit. occupées	A_xS_y 1,0809	S 0,8831	S 0,8000
	S_xA_y 1,2087	S 1,0014	A 0,9672
	S_xS_y 1,4516	A 1,0056	S 1,0630
		A 1,1362	A 1,1750
		S 1,2818	S 1,2221
		A 1,4298	A 1,4160
		S 1,5076	S 1,5262

Bien qu'aucune étude n'ait été effectuée par la méthode de la mésomérie pour les dibenzoheptalènes (ni d'ailleurs pour les dibenzopentalènes), il est très probable que les caractéristiques anormales indiquées par cette méthode dans le cas de l'heptalène et du pentalène, ne se manifestent plus dans leurs benzologues. En particulier, ces derniers n'appartiennent pas au groupe des hydrocarbures *pseudo*-aromatiques de CRAIG. La seule anomalie qui persiste a trait à leur anisotropie diamagnétique ; c'est donc la seule particularité qu'on puisse éventuellement utiliser pour établir une distinction entre les dibenzopentalènes et les dibenzoheptalènes (il ne semble pas qu'il apparaisse dans ces composés d'anomalies nouvelles, bien que l'éventualité n'en devait pas être exclue, *a priori*).

L'examen des données contenues dans le tableau II et leur comparaison avec les résultats obtenus antérieurement pour les pentalènes, montrent qu'il existe effectivement une certaine différence entre les propriétés magnétiques de ces deux groupes de corps. Le pentalène et l'heptalène sont tous les deux caractérisés par une diminution de la susceptibilité diamagnétique sous l'effet de la conjugaison des électrons π, mais cette diminution est beaucoup

TABLEAU II

Composé		Heptalène (III)	Dibenzo-heptalène (IV)	Dibenzo-heptalène (V)
Energie de résonance (en γ)		1,464	3,328	3,382
Transition $N \rightarrow V_1$	ΔE ([a])	0,337	0,471	0,536
	Q ([b])	0	0	0
	D ([c])	0	0	0
	direction de polarisation	interdite	interdite	interdite
Transition $N \rightarrow V_2$	ΔE	0,855	0,690	0,573
	Q	2,39	2,38	2,46
	D	5,68	5,65	6,06
	direction de polarisation	25°	18°	18°
Anisotropie $\Delta\chi \cdot 10^{17}\ \gamma$		— 11,891	— 4,990	— 4,279
Diamagnétique $\Delta\chi / \Delta\chi_{benz}$		— 9,926	— 4,165	— 3,572

([a]) Energie de la transition en unités γ.
([b]) Moment de la transition.
([c]) Force dipolaire de la transition en Å^2.

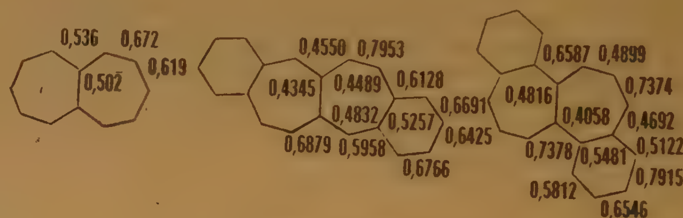


Fig. 1. Indice de liaison mobile.

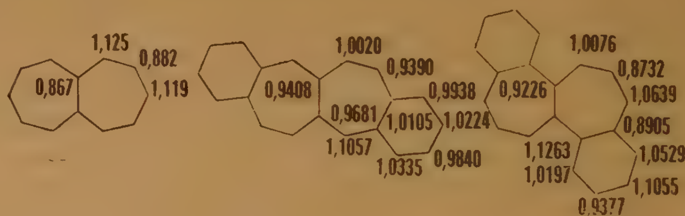


Fig. 2. Charges électriques.

plus prononcée dans l'heptalène ($\Delta\chi/\Delta\chi_{benz}$) $= - 9,926$) que dans le pentalène ($\Delta\chi/\Delta\chi_{benz} = - 2,526$) en raison de la surface plus grande de la molécule. Dans le dibenzopentalène, la contribution des noyaux benzéniques, qui est de l'ordre de grandeur habituel, suffit pour faire à peu près disparaître l'anomalie ; ce résultat est confirmé par les recherches expérimentales effectuées sur les dérivés simples de ce composé ([6]). Dans les dibenzoheptalènes, bien que les noyaux benzéniques apportent une contribution

positive à la susceptibilité, beaucoup plus élevée d'ailleurs qu'habituellement, il subsiste néanmoins une diminution importante de susceptibilité.

La signification précise des résultats théoriques indiquant l'existence d'un effet hypsodiamagnétique n'est pas claire, mais il est permis de penser qu'il traduit une forme d'instabilité moléculaire, à laquelle se rattacherait une impossibilité de synthèse chimique (*). Dans ces conditions, il conviendrait d'envisager plutôt la préparation de dérivés heptaléniques dans lesquels la présence d'un nombre suffisant de noyaux benzéniques fasse disparaître l'anomalie. Etant donné la valeur élevée de la contribution diamagnétique apportée par les cycles hexagonaux des dibenzoheptalènes, on peut prévoir que cette anomalie n'existe sans doute plus dans le tétrabenzoheptalène (VI), qui se trouverait alors, du point de vue de la susceptibilité, dans une situation analogue à celle du dibenzopentalène.

On doit remarquer finalement que les calculs théoriques ont été conduits dans l'hypothèse d'une planéité complète du cycle heptagonal. L'ensemble de nos connaissances actuelles sur le sujet ne permet guère de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse ([1]). Il est intéressant de noter que le problème ne paraît pas se poser dans l'étude de la susceptibilité de l'azulène : la valeur théorique ($\Delta\chi/\Delta\chi_{benz}=2,27$) est, pour ce composé, en parfait accord avec la valeur expérimentale ($\Delta\chi/\Delta\chi_{benz} = 2,38$). Dans d'autres cas, celui du cyclooctatétraène par exemple, l'accord dépend du modèle géométrique utilisé pour conduire les calculs théoriques ([13]). Aussi, une non-planéité appréciable du noyau heptalénique pourrait altérer la validité de nos conclusions.

(*) Craig a supposé récemment à ce sujet ([10]) que les hydrocarbures pseudoaromatiques ont l'apanage d'une telle instabilité. Il paraît plus probable que la stabilité aromatique puisse faire également défaut à des hydrocarbures, normaux selon la classification de Craig, mais possédant d'autres anomalies de structure. On peut citer comme autre exemple le dicyclobutadiène, composé normal au sens de Craig, pour lequel la méthode des orbitales moléculaires indique un indice de liaison mobile nul sur la liaison binucléaire ([14]).

BIBLIOGRAPHIE

(1) Pour un exposé et des références, voir B. Pullman et A. Pullman. — *Les théories électroniques de la Chimie Organique*, Masson éditeur, Paris, 1952.
(2) Voir, par exemple, une tentative infructueuse très récente dans C. T. Blood et R. P. Linstead. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 2255.
(3) B. Pullman, A. Pullman, E. D. Bergmann, G. Berthier, E. Fischer, Y. Hirshberg et J. Pontis. — *J. Chim. phys.*, 1952, **49**, 24.
(4) C. T. Blood et R. P. Linstead. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 2263.
(5) Cf. référence 3.
(6) E. D. Bergmann, J. Hoarau, A. Pacault, A. Pullman et B. Pullman. — *J. Chim. phys.*, 1952, **49**, 474.
(7) Pour une des tentatives les plus récentes de la préparation du cycle heptalénique, voir D. H. S. Horn et W. S. Rapson. — *J. Chem. Soc.*, 1949, 2421.
(8) R. D. Brown. — *Trans. Far. Soc.*, 1950, **46**, 146.
(9) D. P. Craig et A. Maccoll. — *J Chem. Soc.*, 1949, 964.
(10) D. P. Craig. — *J. Chem. Soc.*, 1951, 3175.
(11) G. Berthier, M. Mayot et B. Pullman. — *J. Phys. Rad.*, 1951, **12**, 717.
(12) Pour des détails sur la méthode, voir référence 1.
(13) S. Shida et S. Fujii. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1951, **24**, 173.
(14) J. D. Roberts, A. Streitwieser et C. M. Regan. — J. Amer. Chem. Soc. 1952, **74**, 4579.

APPLICATION DES ULTRA-SONS A LA SAPONIFICATION PAR ÉMULSION DE QUELQUES ESTERS

par LUCIENNE et PIERRE RENAUD
Laboratoire de Chimie C (Sorbonne)

Technique. — Un projecteur médical « Ultrasonic » de 1 Mc/s donne un faisceau U.S. quasi-parallèle, aux effets de convergence près causés par les phénomènes d'interférences. La puissance totale maximum de 20 watts irradie le fond d'un tube à essais de section 4 cm².

Résultats expérimentaux. — De la potasse de normalité variant de 1/10e à 1/100e est ultrasonnée en présence d'un ester et de phtaléine du phénol dont on observe la décoloration lorsqu'elle arrive à un pH voisin de 8. La formation d'un savon, sel alcalin d'un acide organique faible rend impossible le titrage de la base inutilisée, donc l'étude cinétique de la saponification. Signalons la lenteur de la saponification, quoique la base soit environ 100 fois plus diluée que l'ester. En effet, si l'on admet pour l'ester une densité voisine de l'unité, un centimètre cube contient environ un centième de molécule, tandis qu'un cc. de potasse décinormale en contient un dix-millième, soit 100 fois moins. La dernière colonne du tableau ci-dessous contient donc les temps de saponification du centième de l'ester présent et émulsionné dans la potasse. Le tableau montre, d'autre part, que :

1°) Pour des volumes constants de potasse, la durée de saponification est une fonction décroissante de la concentration relative ester/base. Ce qui est naturel.

2°) A quantité totale de potasse constante, cette durée est une fonction décroissante de la normalité, ce qui est naturel également. Cela revient à dire que cette durée est également une fonction croissante de la dilution de la potasse, ou de la concentration relative ester/base.

L'acétate de butyle est le dernier ester saponifiable par émulsion, et encore faut-il recourir à un solvant tel que l'éthanol, qui est miscible à l'eau.

La durée de la saponification, en fonction de la puissance U.S. appliquée, a été trouvée, d'autre part, inversement proportionnelle à cette puissance, jusqu'à la valeur limite 6 watts par cm². Dès lors, la durée devient constante quelle que soit la puissance, qui semble ne plus multiplier les contacts entre ester et base, par l'effet de la surface totale des gouttes d'ester émulsionnées dans la base.

De son côté, MASTAGLI (*) avait déjà trouvé que les U.S. de 5 Mc/s n'accélèrent pas l'hydrolyse (non la saponification) de l'acétate d'éthyle par l'eau pure.

Conclusion. — Afin d'expliquer certains effets physiologiques des U.S., nous avons étudié leur action saponifiante sur les esters, espérant l'étendre aux lipides. Or, non seulement l'action des U.S. est lente dans la saponification et le serait encore plus dans l'hydrolyse pure, mais encore la réaction devient pratiquement impossible au-delà de l'acétate de butyle, donc dès l'acétate de pentyle. Et encore, avons-nous utilisé des puissances élevées interdites en thérapeutique. Des lipides tels que le tri-palmitate de glycérol se sont avérés insaponifiables et nous en concluons que l'action biologique des U.S. ne peut pas s'expliquer par une catalyse de la saponification de certains esters, mais plutôt par leur action décapante de surfaces cellulaires, sur laquelle nous reviendrons.

ESTER	Volume d'ester en cc.	Titre de KOH	Volume de KOH en cc.	Concentr. relative ester/base	Durée de la saponif. en minutes
Acétate d'éthyle	4	N/10	10	100	3
	4	N/20	20	200	3
	4	N/40	40	400	5
	4	N/60	60	600	8
	2	N/20	10	200	2.5
	2	N/40	10	400	2
	2	N/80	10	800	1.5
Acétate de propyle	4	N/10	10	100	50
Acétate de butyle	4 + 6 éthanol	N/4	10	25	20

(*) P. MASTAGLI et A. MAHOUX. — *C. R.*, 1949, t. 228, p. 684.

ERRATUM

(article de MM. H. LUMBROSO et Ch. MARSCHALK)

(Journal de Chimie-Physique, Tome 49, année 1952, n° 6).

Page 385, 1re colonne, ligne 13 : lire : ... 1,5... au lieu de ... 1,4... et inversement.

Page 386, 2e colonne, ligne 36 : la formule après correction devient : $\mu_{20°} = 0{,}01281\ [(M_2 p_{2\infty} - R_{MD})T]^{1/2}$.

Page 386, 2e colonne, ligne 40 : insérer une barre de fraction entre $\varepsilon_i' - 1$ et $\varepsilon_i' + 2$.

Page 387, 2e colonne, lignes 11 et 12 : lire ... par les dipôles cités...

Page 388, Tableau III, dans la colonne « α ou θ », 2e ligne : lire 65° au lieu de 55°.

Page 389, 1re colonne, ligne 7 : lire ... Ph-S... au lieu de ... C_{Ar} - S...

Page 392, 2e colonne : biffez les lignes 49, 50 et 51.

ERRATUM

(article de M. LUMBROSO)

(Journal de Chimie-Physique, Tome 49, année 1952, n° 6).

Page 394, 2e colonne, ligne 27 : biffez... un facteur type de liaison qui mesure.

Page 396, 1re colonne, ligne 11 : lire loin... au lieu de... près...

Page 396, notice, ligne 4 : lire... C — I = 0,120... au lieu de ... C — I = 0,150.

Page 396, notice, ligne 11 : lire... dans tous les cas...

BIBLIOGRAPHIE

Renault. — *Chimie nucléaire*. Préface de M. de Broglie. P. Dunod, 1949. 26 × 15, 203 pages, 46 figures, 1 tableau. Prix : 1.350 francs.

La chimie nucléaire déborde actuellement dans tous les domaines de la science ; elle intervient, entre autres, comme un procédé d'analyse fine que physiciens, chimistes et biologistes utilisent avec fruit. Aussi, est-il difficile d'ignorer les principes de cette science ; c'est pourquoi l'on ne peut qu'accueillir avec plaisir un livre tel que celui de M. Renault qui, d'une manière claire et simple, précise les principes fondamentaux de la chimie nucléaire.

M. Renault a, de plus, annexé à son traité une table complète et mise à jour, d'après les données les plus récentes, des divers noyaux atomiques, qui sera d'une grande utilité pour tous ceux qui auront à se servir des techniques et des méthodes de la chimie nucléaire.

A. Glazunov. — *Métallographie : Les diagrammes d'équilibres par questions et réponses*. Préface de G. Chaudron. Un volume 16 × 25, 425 figures, 240 pages. Editions : Dunod, Paris, 1951. Prix broché : 1.280 francs.

Ayant constaté que dans les meilleurs traités de métallographie la nécessité de comprendre, par simple lecture, tout ce que représente un diagramme d'équilibre a toujours été négligée, le Professeur Glazunov présente une traduction de son livre (Tchèque), qui comprend une série de problèmes savamment gradués depuis les concepts simples des systèmes à un constituant jusqu'aux systèmes complexes du type bronze. L'aridité et la subtilité que l'on prête souvent à ce domaine physico-chimique sont aisément surmontées par la méthode d'enseignement par questions et réponses, qu'a adoptée l'auteur. Ce livre constitue un guide précieux pour les métallurgistes, qu'ils soient ingénieurs à l'atelier (pour leurs fabrications) ou physiciens ou chimistes au laboratoire (dans leurs recherches).

Sommaire.

1re partie : Introduction à la métallographie.

2e partie : Métallographie. Description des diagrammes. Solidification des solutions. Solidification avec eutectique. Constituants à deux ou plusieurs variétés allotropiques. Formation de combinaisons chimiques. Combinaisons chimiques se décomposant avant de fondre. Formation de solutions solides totales. Non-miscibilité totale ou partielle à l'état liquide. Décomposition de deux solutions solides. Variation des propriétés physiques en fonction de la composition et de la structure de l'alliage. Interprétation de diagrammes complexes avec phases daltoniques ou berthollìques.

R. H. Busso

Reiss. — *Chimie physique des surfaces*. Préface de Pierre Wog. P. Dunod, 1952. 26 × 15, 286 pages, 126 figures. Prix, relié : 2.400 francs.

Les phénomènes de surface sont parmi les plus mystérieux et les plus importants ; de nombreuses techniques ressortissent de ces processus. Jusqu'à ce jour, seuls les ouvrages de spécialisation scientifique s'intéressaient à ces techniques. Aussi faut-il féliciter M. Reiss d'avoir, en grand technicien qu'il est, songé à rédiger un manuel de chimie physique des surfaces.

Ce manuel, par le nombre de renseignements qui y sont contenus, permettra de satisfaire non seulement aux exigences de l'ingénieur, mais également à celles de l'homme de science qui se préoccupe de connaître les principes d'une discipline éloignée de la sienne.

G. Dupont. — *Cours de Chimie Industrielle*. Tome I. Généralités. Les Combustibles. Un volume 16 × 25, 295 pages, 155 figures. 2e édition. Gauthier-Villards, Paris, 1950. Prix, broché : 1.100 francs.

La première édition du *Cours de Chimie Industrielle*, qui parut de 1935 à 1938, s'est rapidement trouvée épuisée par suite du grand intérêt que comportait le caractère didactique de la présentation des connaissances nécessaires à la formation de l'ingénieur qui doit aborder et résoudre les multiples problèmes d'organisation ou de conduite d'une fabrication dans l'industrie chimique moderne. Le Professeur Dupont présente le premier tome de la deuxième édition de son ouvrage qu'il consacre aux généralités et aux combustibles. Au chapitre I : installation de l'usine, l'auteur donne un exposé précis et concis, extrêmement utile au futur ingénieur, des problèmes concernant le capital, les brevets d'invention, l'organisation du travail, les établissements classés, le plan rationnel de l'usine ; l'outillage de l'usine est classé en deux catégories : les appareils de manutention et les appareils de séparation. La deuxième partie, chapitres II, III et IV, traite des combustibles solides, liquides et gazeux naturels et artificiels.

Vient ensuite le chapitre V sur les lubrifiants. Le tome I se termine par des considérations importantes sur le chauffage industriel et la marche des fours à combustibles.

Le tome II traitera de la chimie minérale avec la collaboration du Professeur Lombard, le tome III des métaux et alliages revu par les soins du Professeur Chaudron, les tomes IV et V seront consacrés à la chimie organique avec le concours des Professeurs Dubourg et Laurent. Le Professeur Dupont et ses collaborateurs ont inséré dans la deuxième édition remaniée, un exposé condensé de l'énorme masse de documents concernant les réalisations importantes qu'a fournies la guerre. En ce qui concerne le premier tome, les principales modifications ont porté sur l'étude des combustibles à cause des progrès considérables réalisés ces dernières années. L'illustration est abondamment fournie par des dessins d'appareils simples ou des schémas synthétiques donnant la description des méthodes ou des installations plus complexes.

Cet ouvrage trouvera certainement un accueil favorable auprès des étudiants et de leurs maîtres.

R. H. Busso

Cornubert (R.). — *Dictionnaire chimique anglais-français*. P. Dunod, 1952, 24 × 15,5, X-137 pp. (coll. « Contribution au développement de la recherche chimique », 2). Prix : 960 fr.

Les dictionnaires chimiques sont extrêmement rares. Les étudiants, les ingénieurs et les savants sont souvent obligés de consulter des dictionnaires généraux qui sont très insuffisants au point de vue technique ; il faut donc féliciter M. Cornubert d'avoir bien voulu se charger d'un travail ingrat, mais cependant fort utile.

Le dictionnaire chimique de M. Cornubert, par sa précision, par ses dimensions réduites qui correspondent inévitablement à un prix raisonnable, sera certainement généralisé dans tous les laboratoires et parmi tous les étudiants.

II. — PHÉNOMÈNES DE SURTENSION

Introduction par M. René AUDUBERT.

La connaissance du mécanisme de la surtension postule celle de l'électrolyse elle-même ; c'est la raison pour laquelle les études sur la surtension ont tant d'importance.

Les électrochimistes se sont principalement préoccupés de la surtension de l'hydrogène, sans doute parce que les surtensions des ions métalliques sont généralement faibles. Au surplus, ce que l'on peut appeler maintenant les très faibles surtensions étaient considérées autrefois comme des phénomènes aberrants, l'existence des faibles courants résiduels étant incompatible avec la notion de potentiel minimum de décharge des ions alors universellement adoptée. Nous savons maintenant que la relation de TAFEL qui jadis était considérée comme rendant compte correctement des faits de l'expérience ne s'applique que dans un domaine d'autant plus réduit de la surtension que l'ion considéré est plus électronégatif.

C'est précisément l'étude des très faibles surtensions qui conduit aux plus riches enseignements ; c'est ainsi qu'il a été possible de rendre compte de la forme même de courbes de surtension dans toute leur étendue, depuis les surtensions les plus faibles jusqu'aux valeurs élevées où la diffusion intervient.

Malgré les progrès récents que de choses nous sont encore inconnues : si nous savons que le processus de décharge exige une énergie d'activation, la nature de celle-ci nous reste encore mystérieuse ; nous ne connaissons pas davantage les régions où la réaction électronique se situe ; de même, nous ignorons la forme exacte du champ au voisinage immédiat des électrodes où grâce à leur accélération les ions peuvent libérer des quantités d'énergie souvent considérables ; le mécanisme de transfert de cette énergie cinétique sous forme potentielle nous est également inconnu. Enfin, si nous savons que les énergies d'hydratation des ions peuvent être très grandes, nous ignorons totalement par quel ensemble de processus intimes l'ion se débarrasse de son cortège de molécules d'eau.

Comme vous le voyez, nous sommes encore très loin de connaître, dans son détail, le mécanisme profond de l'électrolyse.

On ne peut espérer, bien entendu, que ces réunions apporteront des réponses à tant de problèmes, mais je suis certain que le travail d'un colloque tel que celui-ci dont le programme se rapporte précisément à ces questions aura une très grande utilité.

Tout d'abord, le professeur PIONTELLI vous exposera une systématique générale des processus de transition électronique aux électrodes.

En examinant la surtension de l'hydrogène du point de vue thermodynamique, M. le professeur VAN RYSSELBERGHE donnera une signification thermodynamique aux grandeurs qui figurent dans les théories modernes de la surtension.

Nous verrons ensuite, avec Mlle SUTRA, qu'en considérant les ions H^+, en solution, comme des protons pouvant pénétrer à l'intérieur de l'électrode, il est possible de rendre compte des faits essentiels de la surtension de l'hydrogène, la réaction électronique proprement dite s'effectuant à l'intérieur de la masse métallique.

Le Dr. BOCKRIS et le Dr. WATSON nous exposeront ensuite leur étude sur la surtension de l'hydrogène en milieu alcalin, recherches qui mettent en évidence l'existence d'une surtension vraie.

Le problème de la dualité de deux mécanismes dans la surtension de l'hydrogène sera l'objet du rapport du Dr. PARSON.

D'un autre côté, le Dr. HILLSON nous exposera cette même surtension en se préoccupant de l'intensité avec laquelle les substances capillaires sont absorbées et interviennent dans la surtension de l'hydrogène.

Le professeur WYNNE JONES et le Dr. BECK ont étudié les membranes de verre considérées comme électrodes à hydrogène.

L'étude des dépôts actifs en solution infiniment diluées a été faite par M. COCHE qui vous montrera les relations existant entre les potentiels de dépôt et la nature de la cathode.

MM. HAISSINSKY et DANON ont, également, étudié les dépôts en solution infiniment dilués, mais en se préoccupant surtout de l'hétérogénéité de la surface et en précisant le rôle des centres actifs, notion que

M. Haissinsky a été le premier à introduire en électrochimie.

Le professeur Wynnes Jones et le Dr. Thirsk nous exposeront leurs travaux sur les transferts d'électrons sur électrodes de plomb, travaux qui se rattachent au mécanisme de l'accumulateur au plomb ainsi que le rapport du professeur Feitknecht et du Dr. Gauman sur la passivation du plomb.

Ces deux dernières communications qui se complètent d'ailleurs fort heureusement confirment d'une manière définitive la théorie classique de l'accumulateur au plomb, question qui a fait l'objet de tant de controverses.

Comme vous le voyez, les questions les plus importantes et les plus variées des problèmes électrochimiques seront abordées. Je suis sûr que les discussions que susciteront ces divers exposés préciseront hautement nos connaissances sur ce point. C'est ce que nous allons sans doute constater, mais de toute manière, la venue en France d'électrochimistes étrangers et amis ne peut qu'être un événement heureux.

THERMODYNAMIQUE ET CINÉTIQUE ÉLECTROCHIMIQUES DE LA SURTENSION D'HYDROGÈNE

par PIERRE VAN RYSSELBERGHE
University of Oregon, Eugene, Oregon, U. S. A.
« Fulbright Visiting Professor » au Politecnico de Milan, 1950-51.

SOMMAIRE

Sur la base de l'égalité des vitesses des stades successifs d'une électrolyse à l'état de régime et sur la base d'hypothèses conformes aux méthodes modernes de la thermodynamique et de la cinétique électrochimiques, le problème de la relation entre la surtension d'hydrogène et la densité de courant est repris en détail. Aux développements similaires d'une étude précédente sont ajoutés les points suivants : introduction explicite d'un coefficient d'activité thermodynamique pour le complexe activé, introduction d'un exposant de FREUNDLICH pour l'adsorption de ce complexe, examen plus détaillé de la signification des énergies libres d'activation conduisant à certaines considérations sur la différence de potentiel entre couche activée et électrode, système qui est assimilé à une électrode réversible à hydrogène atomique.

Il y a environ deux ans, frappé, d'ailleurs depuis longtemps, par la confusion existant dans le domaine, pourtant tellement travaillé, de la surtension d'hydrogène, nous entreprîmes une étude formelle de la question, laquelle fut publiée en décembre 1949 [1]. A en juger par les opinions envoyées à l'auteur par plusieurs électrochimistes, ce travail semble avoir réalisé un certain progrès et il nous a paru bon d'examiner à nouveau, à l'occasion de ce colloque, les idées principales sur lesquelles notre raisonnement était basé, de les développer et perfectionner davantage et de souligner certains points intéressant l'ensemble des phénomènes électrochimiques irréversibles. Ce domaine de la chimie physique qui nous préoccupe tous a besoin d'études théoriques, formelles ou détaillées au point de vue des mécanismes réactionnels, autant que de travaux expérimentaux précis.

* * *

Les idées de départ de notre étude précédente qui nous semblent de validité évidente (mais non explicitement reconnues comme telles avant notre publication) sont les suivantes :

Toutes données expérimentales sur la surtension d'hydrogène (ou sur toute autre surtension) valables pour une discussion théorique se rapportent à des états de régime ou stationnaires de l'électrolyse. Elles correspondent à des valeurs constantes dans le temps de la surtension pour des valeurs constantes de la densité de courant, à température et pression données, et à composition donnée de la solution, cette composition restant constante pendant la durée des mesures.

Les étapes successives du mécanisme de décharge des ions hydrogène et d'évolution de l'hydrogène gazeux ont lieu à des vitesses identiques, puisqu'il s'agit d'états de régime. La vitesse de décharge et celle de la combinaison d'atomes d'hydrogène en molécules sont les mêmes et le débat perpétuel entre les théories dites de décharge lente et de combinaison lente est vain. On calcule celle des deux vitesses qui se prête le mieux au calcul, et celle-ci est, de façon assez évidente, celle de l'étape de décharge. Les vitesses sont les mêmes à l'état de régime, mais les constantes de vitesses ou taux réactionnels spécifiques sont sans aucun doute différents, aussi bien au point de vue dimensionnel qu'au point de vue numérique, la concentration de l'espèce réagissante étant de nature volumique dans la première étape et de nature superficielle dans la seconde.

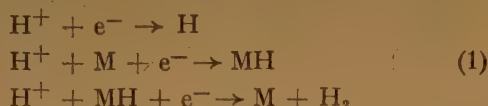
Lorsque des valeurs stables de la surtension et de la densité de courant ont été atteintes, la composition de la surface de l'électrode reste constante dans le temps, l'hydrogène déchargé se dégageant immédiatement en hydrogène gazeux sans modifier la composition de la surface. Sur celle-ci règnent donc une série d'équilibres entre hydrogène atomique et moléculaire adsorbés, métal, hydrures d'une ou plusieurs espèces, avec sans doute diverses espèces ioniques. Il est de plus certain que, tout au moins aux densités de courant suffisamment élevées, une fois l'état stationnaire atteint, la surface métallique peut être considérée comme saturée en hydrogène et produits en équilibre avec lui. Dans notre étude précédente nous avons suggéré d'exclure les très petites surtensions du domaine de validité de cette situation, mais même alors ou pourrait arriver à cette constance de composition si l'électrolyse est prolongée suffisam-

ment longtemps. Y a-t-il, aux très faibles densités de courant, une variation avec le temps de la surtension telle qu'après une période suffisamment longue d'électrolyse des valeurs constantes de la surtension indiqueraient de nouveau une constance de la composition de la surface ? Cela nous paraît devoir être le cas, mais le matériel expérimental dans ce domaine est encore insuffisant.

* * *

Parmi les hypothèses de notre travail précédent qui nous paraissent acceptables sans être évidentes et qui ne concernent d'ailleurs que des points de nature formelle, citons les suivantes :

Bien que plusieurs réactions globales de décharge telles que



$$H^+ + e^- \rightarrow H$$
$$H^+ + M + e^- \rightarrow MH \qquad (1)$$
$$H^+ + MH + e^- \rightarrow M + H_2$$

puissent avoir lieu simultanément il n'y a qu'une étape réactionnelle déterminant la vitesse de gauche à droite : la décharge d'une certaine fraction activée des ions hydrogène adsorbés. Ceci permet d'écrire la vitesse réactionnelle de gauche à droite sous la forme

$$\vec{V} = \vec{k} \cdot C_{H^+_2} \qquad (2)$$

L'indice 2 représente la position des ions adsorbés. Les numéros 1, 3, 4, 5 représenteront respectivement la surface métallique, la position moyenne de tous les ions H^+ adsorbés, la position activée pour l'adsorption et la désorption, la solution. La constante $\vec{k}$ est probablement de l'ordre de grandeur de la fréquence réactionnelle d'Eyring kT/h. Nous pouvons d'ailleurs adopter cette valeur quitte à faire, en principe, une correction dans le facteur d'activation.

S'il n'y a qu'une étape de gauche à droite, il y en a par contre autant de droite à gauche qu'il y a de réactions du type (1), mais, grâce aux équilibres régnant à la surface métallique, toutes ces vitesses de droite à gauche sont de la même forme comme nous l'avons montré.

Pendant tout le régime stationnaire, la double couche ou multiple couche 1, 2, 3, 4, 5 est de composition constante et il y a équilibre d'adsorption avec la solution. Les ions activés en position 2 sont eux-mêmes une fraction d'équilibre de tous les ions adsorbés, lesquels sont en équilibre avec les ions libres. Les ions en 2 sont peut-être en tout ou en partie déshydratés, l'énergie d'activation de la position 5 à la position 2 devant alors inclure une contribution pour la déshydratation. Selon Darmois [2], cependant, il n'y aurait pas d'hydratation chimique vraie du proton.

Une autre hypothèse de travail consiste à considérer comme définissables, dans chaque couche intermédiaire entre l'électrode 1 et la solution 5, c'est-à-dire en 2, 3 et 4 (mais ceci est surtout important pour la position activée 2) des potentiels chimiques et des potentiels électriques.

* * *

Sur ces bases notre raisonnement procédait comme suit. Nous le perfectionnons en trois points : introduction explicite du coefficient d'activité thermodynamique des ions activés, introduction d'un exposant de Freundlich pour rendre plus générale l'expression de l'équilibre d'adsorption, introduction formellement différente du potentiel réversible. La concentration $C_{H^+_2}$ est en équivalents par cm^2, l'activité $a_{H^+_5}$ en moles par 1.000 grammes de solvant et des états standards correspondants interviennent dans les potentiels chimiques.

Entre $C_{H^+_2}$ et $a_{H^+_5}$ existe une condition d'équilibre électrochimique

$$C^{z}_{H^+_2} = e^{m^0_5 - m^0_2}\, e^{s_5 - s_2}\, a_{H^+_5} \Big/ f^{z}_{H^+_2} \qquad (3)$$

où les m^0 représentent des potentiels chimiques standards divisés par RT, les s des potentiels électriques divisés par RT/F. L'exposant z de l'ordre de 1 (et probablement plus grand que 1) avait été supposé égal à 1 précédemment, de même que le coefficient d'activité $f_{H^+_2}$. L'ion H^+ activé est probablement en réalité un complexe activé dans lequel interviendrait le métal de l'électrode. Le coefficient d'activité thermodynamique tiendrait ainsi compte des propriétés spécifiques de la surface de l'électrode. On peut introduire la différence de potentiel réversible telle que :

$$s^{r}_{1} - s^{r}_{5} = s^{o}_{1} - s^{o}_{5} + \ln a_{H^+_5} \qquad (4)$$

la différence $s^o_1 - s^o_5$ correspondant au potentiel standard pour une pression d'hydrogène d'une atmosphère.

La surtension $\omega = v$ RT/F est telle que

$$v = s_5 - s_1 - \left(s^{r}_{5} - s^{r}_{1}\right) \qquad (5)$$

On a donc

$$s_5 - s_2 + \ln a_{H^+_5} = v + s_1 - s_2 - \left(\overset{o}{s}_1 - \overset{o}{s}_5\right) \quad (6)$$

et (2) devient

$$\vec{V} = \frac{kT}{h} e^{\frac{\overset{o}{m}_5 - \overset{o}{m}_2}{z} - \frac{\overset{o}{s}_1 - \overset{o}{s}_5}{z}} e^{\frac{v + s_1 - s_2}{z}} \Big/ f_{H^+_2} \quad (7)$$

On voit que la vitesse réactionnelle ne dépend plus explicitement de l'activité en ions hydrogène de la solution.

On pose

$$v + s_1 - s_2 = \alpha z v \quad (8)$$

où α joue le rôle de coefficient de transfert. La densité de courant cathodique est alors

$$\vec{I} = \frac{kTF}{h} e^{\frac{\overset{o}{m}_5 - \overset{o}{m}_2}{z} - \frac{\overset{o}{s}_1 - \overset{o}{s}_5}{z}} e^{\alpha v} \Big/ f_{H^+_2} \quad (9)$$

Comme nous l'avons montré précédemment la densité anodique s'écrit (avec les perfectionnements mentionnés plus haut)

$$\overleftarrow{I} = \frac{kTF}{h} e^{\frac{\overset{o}{m}_5 - \overset{o}{m}_2}{z} - \frac{\overset{o}{s}_1 - \overset{o}{s}_5}{z}} e^{\frac{s_1 - s_2}{z}} \Big/ f_{H^+_2} \quad (10)$$

On pose

$$s_1 - s_2 = -\beta z v \quad (11)$$

D'où

$$(\alpha + \beta) z = 1 \quad (12)$$

La densité nette de courant s'écrit

$$I = \frac{kTF}{h} \frac{e^{\frac{\overset{o}{m}_5 - \overset{o}{m}_2}{z} - \frac{\overset{o}{s}_1 - \overset{o}{s}_5}{z}}}{f_{H^+_2}} \left(e^{\alpha v} - e^{-\beta v}\right) \quad (13)$$

Lorsque v est suffisamment élevé (une surtension de 0.1 volt correspond déjà à e^v égal à environ 50) on peut écrire une équation de TAFEL

$$\omega = \frac{vRT}{F} = \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{I}{I_0} \quad (14)$$

avec

$$I_0 = \frac{kTF}{h f_{H^+_2}} e^{\frac{\overset{o}{m}_5 - \overset{o}{m}_2}{z} - \frac{\overset{o}{s}_1 - \overset{o}{s}_5}{z}} \quad (15)$$

Nous voyons donc que, pour une densité donnée de courant, la surtension est d'autant plus grande que α est plus petit, que $f_{H^+_2}$ est plus grand, que l'énergie libre d'activation $\mu^o_2 - \mu^o_5$ est plus grande, que z est plus petit. On peut aisément voir que ces conclusions sont qualitativement correctes. Une petite valeur de α indique qu'une petite fraction de la surtension est effective dans le phénomène de décharge (voir formule 8). Le coefficient d'activité $f_{H^+_2}$ sera en général diminué, de façon spécifique plutôt que conformément à des effets DEBYE-HUCKEL de force ionique, par des additions d'électrolytes et les données expérimentales très fragmentaires dans ce domaine montrent que, lorsqu'il y a variation de surtension à pH donné par suite d'additions salines, cette variation est dans la direction d'une diminution. Le rôle de l'énergie libre d'activation $\mu^o_2 - \mu^o_5$ est évident. Notons que l'introduction de l'exposant z montre qu'une énergie libre d'activation élevée peut constituer un obstacle d'importance réduite si z est sensiblement plus grand que l'unité. De toute façon les conditions qui favorisent l'adsorption réduisent la surtension à densité de courant donnée. Notons que z sera en général une fonction spécifique de la nature de la surface métallique, ainsi que du milieu. De plus, comme le montre la formule (8), z influence aussi le rapport $s_5 - s_2/v$, c'est-à-dire en fait la distribution du potentiel électrique dans toute la zone interphase. Une discussion plus détaillée devrait tenir compte du fait qu'il n'y a aucune raison pour que α, de même que z, demeurent constants lorsque la surtension et le courant correspondants varient. En d'autres termes il n'y a aucune raison pour que la loi de TAFEL soit unique pour tout le domaine des surtensions et courants. Nous avons discuté ce point dans notre travail précédent et avons insisté sur l'existence, en général, de plusieurs lois de TAFEL successives ou plutôt d'une variation continue des paramètres de TAFEL, une droite unique (en coordonnées ln I, ω) pouvant être acceptée pour un domaine plus ou moins étendu selon la précision des données expérimentales utilisées. De plus, aux très faibles surtensions, le courant anodique devient appréciable et la loi de TAFEL cesse d'être valable.

Il est également intéressant de noter que la formule (11) montre que la somme $\alpha + \beta$ n'est pas nécessairement égale à un mais que, si z est supérieur à l'unité, cette somme peut être inférieure à l'unité. Comme les considérations que nous avons développées ici peuvent s'appliquer à tous les phénomènes de décharge d'ions positifs des données expérimentales, telles que celles d'AUDUBERT[3], qui conduisent à des sommes $\alpha + \beta$ plus petites que 1, peuvent recevoir une interprétation, au moins qualitative, dans cette direction. Notre explication au moyen du paramètre z est peut-être une autre façon d'exprimer

les raisonnements d'AUDUBERT basés sur les courbes d'énergie d'interaction entre l'électrode et les ions déshydratés et hydratés.

* * *

Dans notre travail précédent, nous avons présenté quelques arguments quantitatifs qui nous semblaient rendre entièrement acceptable le mécanisme de décharge par formation primaire d'hydrogène atomique. Nous allons reprendre cette question d'une manière quelque peu différente et plus détaillée, mais sur la base du même exemple expérimental que celui de notre travail précédent. Il ne s'agira d'ailleurs que d'ordres de grandeur.

On trouve, par extrapolation de la droite de TAFEL, dans le cas du mercure et d'une solution 0,2 normale en acide sulfurique, une énergie libre d'activation d'à peu près 40 kilocalories à 25° C. Les développements présentés ici montrent que cette valeur numérique correspond à la quantité.

$$RT\left(m_2^0 - m_5^0 + s_1^0 - s_5^0\right)$$

ou

$$\mu_2^0 - \mu_5^0 + F\left(\psi_1^0 - \psi_5^0\right) = 40 \text{ k cal.} \qquad (16)$$

dans le cas où l'on prend $z = 1$.

Le potentiel absolu réversible $\psi_1^0 - \psi_5^0$ pour une activité unité des ions hydrogène en solution et une pression d'hydrogène moléculaire d'une atmosphère est aussi tel que

$$F\left(\psi_1^0 - \psi_5^0\right) = \mu_5^0 + \mu_{e1}^0 - 1/2\, \mu_{H_2}^0 \qquad (17)$$

l'indice e1 désignant l'électron à la surface de l'électrode.

On a aussi

$$F\left(\psi_1^0 - \psi_5^0\right) = \mu_5^0 + \mu_{e1}^0 - \mu_{H1}^0 - RT\ln p_H \qquad (18)$$

la pression d'hydrogène atomique en équilibre avec l'hydrogène moléculaire à 1 atm. étant donnée par

$$RT \ln p_H = -\mu_{H1}^0 + 1/2\, \mu_{H_2}^0 = -48 \text{ kcal.} \qquad (19)$$

Combinant (16) et (17) on trouve

$$\mu_2^0 + \mu_{e1}^0 - 1/2\, \mu_{H_1}^0 = 40 \text{ kcal.} \qquad (20)$$

et combinant (16), (18) et (19), on trouve

$$\mu_2^0 + \mu_{e1}^0 - \mu_{H_1}^0 = -8 \text{ kcal.} \qquad (21)$$

La différence de potentiel $\psi_1 - \psi_2$, égale à $-\beta\omega$ (voir formule (11)), pourrait maintenant être considérée comme étant celle d'une électrode réversible à hydrogène moléculaire ou atomique de potentiels standards correspondant aux valeurs (20) et (21). Dans la première alternative on aurait

$$\psi_1 - \psi_2 = \frac{40}{23} - \frac{RT}{2F} \ln p_{H_2} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+_2} \qquad (22)$$

et dans la seconde

$$\psi_1 - \psi_2 = -\frac{8}{23} - \frac{RT}{F} \ln p_H + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+_2}$$

Dans le cas de notre exemple une surtension de 1 volt correspond à une densité de courant d'environ 4×10^{-3} amp./cm² et, sur la base de l'équation fondamentale (2), on trouve l'ordre de grandeur $\log a_{H_2^+} = -20$. Le coefficient de transfert α est 0,52, β est donc 0,48 et $\psi_1 - \psi_2 = -0{,}48$ volt. On voit de suite que, dans ces conditions, la pression p_{H_2} donnée par (22) aurait une valeur impossible, tandis que la pression p_H donnée par (23) serait 10^{-18} atm. Il y aurait donc possibilité de considérer l'électrode 1-2 comme étant en fonctionnement réversible par rapport à l'hydrogène atomique qui se dégagerait avec la pression 10^{-18} atm.

Le potentiel chimique de l'hydrogène atomique adsorbé serait égal à celui de l'hydrogène atomique gazeux se dégageant, mais en vertu de nos hypothèses de base il y a équilibre avec l'hydrogène moléculaire adsorbé. On aurait donc

$$\mu_{H1}^0 + \frac{RT}{F} \ln . p_H = 1/2\, \mu_{H_21} \qquad (24)$$

Au moyen des relations (20) et (23) on trouve que

$$\mu_{H_21} - \mu_{H_2}^0 = 46 \text{ kcal.} \qquad (25)$$

ce qui montre que, une fois formé à partir de l'hydrogène atomique avec lequel il est en équilibre, l'hydrogène moléculaire adsorbé se dégagera avec une pression effective élevée. Le mécanisme électrochimique serait bien celui de la décharge en hydrogène atomique, lequel formerait H_2, MH, etc., selon les réactions du type (1), l'électrode correspondant au système 1-2 fonctionnant de manière réversible par rapport au processus :



$$H^+ + e^- \rightarrow H \qquad (26)$$

L'irréversibilité de l'ensemble du phénomène de surtension serait alors localisée dans le fait que le potentiel chimique de l'hydrogène moléculaire adsorbé est considérablement plus élevé que celui d'une phase gazeuse d'hydrogène moléculaire à une atmosphère. Ce potentiel chimique est cependant celui qui est requis par les conditions d'équilibre à la surface de l'électrode avec l'hydrogène atomique, les hydrures, etc. Par rapport à la formation d'hydrogène atomique et à son dégagement gazeux il y aurait réversibilité. L'accroissement de surtension requis

par les courants croissants imposés est dû au fait que, pour augmenter la vitesse réactionnelle, il faut augmenter la concentration $C_{H^+{}_2}$ de la formule (2), ce qui nécessite, d'après la formule (3), un abaissement croissant du potentiel en 2 par rapport à celui de la solution en 5. En même temps ceci représente une augmentation de la différence de potentiel entre 2 et l'électrode 1. On a, en effet, approximativement (en négligeant la contribution du potentiel réversible et en faisant $\alpha = \beta = 0{,}5$) :

$$\psi_2 - \psi_5 = -0{,}5\ \omega, \quad \psi_2 - \psi_1 = 0{,}5\ \omega, \quad \psi_5 - \psi_1 = \omega \qquad (28)$$

La concentration, même croissante, des ions activés en 2 ne représentera toujours qu'une fraction négligeable de la concentration totale des ions adsorbés, ce qui rend la concentration dans la position 3 pratiquement constante tant que celle de la solution reste constante. Le potentiel électrocinétique $\psi_3 - \psi_5$ serait alors aussi constant, la variation de la surtension correspondant à l'augmentation graduelle de $\psi_5 - \psi_2$ et de $\psi_3 - \psi_1$.

* * *

On verrait aisément que, si le paramètre d'adsorption z est plus grand que 1, la nécessité d'avoir recours au mécanisme électrochimique par l'hydrogène atomique se trouve encore accrue. Nous avons calculé que, si p_H est pris égal à 1 atmosphère, la valeur de z qui établirait l'image raisonnable développée ci-dessus pour $z = 1$, serait environ 1,5, valeur qui représenterait donc une limite supérieure pour z dans le cas de notre exemple. Ceci donnerait $\alpha + \beta = 0{,}66$, un ordre de grandeur assez proche de certaines valeurs expérimentales d'AUDUBERT [3].

* * *

Notons en concluant que nos raisonnements ne font apparaître le potentiel chimique de l'électron que dans la somme $\mu_2^o + \mu_{e1}^o - \mu_{H_1}^o$ dont la valeur est d'ailleurs incertaine. Pour l'exemple discuté nous l'avons estimée à — 8 kcal. pour $z = 1$, à + 18 kcal. pour $z = 1{,}5$. La surtension augmentant avec $\psi_2 - \psi_1$ on voit facilement qu'elle diminue lorsque μ_{e1}^o augmente, ce qui est évidemment correct. Nous n'entrerons pas ici dans le problème très compliqué des relations entre le travail d'extraction électronique dans le vide et celui qu'il convient de considérer pour les phénomènes d'électrolyse. M. PIONTELLI discute cette question dans sa communication à ce colloque. Nous avons ici un facteur de plus (les autres étant le coefficient d'activité du complexe et l'exposant d'adsorption) par lequel les propriétés spécifiques du métal interviennent dans le phénomène de surtension. Nous comptons revenir sur plusieurs points de notre théorie dans une communication ultérieure.

RÉFÉRENCES

(1) VAN RYSSELBERGHE, P. — *J. Chem. Physics*, **17**, 1229 (1949).
(2) DARMOIS, E. — *J. Physique et Radium*, **11**, 577 (1950).
(3) AUDUBERT, R. — *Faraday Soc. Discussion*, I, 72 (1947) ; *J. Physique et Radium* (8), **3**, 81 (1942), etc.

DISCUSSION

M. Audubert. — M. Audubert attire l'attention sur l'intérêt des raisonnements tels que ceux que fait M. Van Rysselberghe ; principalement, ces relations peuvent se retrouver quelle que soit la cinétique de référence que l'on adopte, ce qui est tout à fait rationnel puisque expérimentalement on se trouve dans un état stationnaire ; ainsi les discussions relatives à la nature de la réaction la plus lente n'auraient aucun sens.

Professeur Van Rysselberghe. — Le coefficient β de la formule écrite au tableau, laquelle est l'équation (11) de ma communication, se rapporte au processus dans la direction anodique, c'est-à-dire celui d'ionisation.

Dr. Parsons. — I should like to ask Professor Van Rysselberghe which type of electrical potential he refers to in his calculations. It appears from the use of the relation $\bar{\mu} = \mu + z\,\psi\,\varepsilon$ (where $\bar{\mu}$ is the electrochemical, μ the chemical, and ψ the electrical potential, z is the valency of the ion and ε the charge) that he refers to a potential analogous to the inner potential of range. If this is so it is difficult to see why this relation can be set for state 1 which represents the neutral atom or molecule i.e. $z = 0$. Hence it would appear that the energy of state 1 is independent of electrode potential.

Professeur Van Rysselberghe. — Il est admis que dans chaque couche de 5 à 1, le potentiel électrique soit définissable et soit chaque fois le potentiel interne au sens de Lange. Les positions relatives des différentes couches, 1 et 2 par exemple, peuvent varier largement et pourraient même être inversées ou presque coïncidentes, comme ce devrait être le cas dans une théorie telle que celle de Mlle Sutra.

M. Haïssinsky. — L'exposant z de l'équation de Freundlich semble jouer un rôle très important dans les considérations du Professeur Van Rysselberghe. Il est alors intéressant d'examiner la signification physique de cette équation. Comme j'aurai l'occasion de le rappeler dans ma communication avec Danon, un exposant inférieur à l'unité correspond dans la théorie statistique de l'adsorption, soit à une surface hétérogène (avec une distribution exponentielle des énergies), soit à une interaction répulsive entre les molécules ou les atomes déposés ; un exposant supérieur à 1 correspond, par contre, à des interactions de nature attractive. Or l'intervention de telles forces pour l'hydrogène, gaz permanent, est peu probable et on devrait s'attendre plutôt à $z < 1$. Si cependant on considère z uniquement comme un paramètre *formel*, l'interprétation donnée par l'auteur à l'écart de $(\alpha + \beta)$ de l'unité, perd notablement son intérêt. En considérant la question d'un point de vue plus général, il me semble que toutes les théories physiques purement formelles risquent d'introduire des notions et des paramètres qui ne seraient pas justifiés par l'expérience.

Professeur Van Rysselberghe. — Ce que vous dites concernant la constante z est peut-être exact, mais dans ce raisonnement, vous ne jouez que sur ce seul paramètre, négligeant, par exemple, le coefficient d'activité du complexe réactionnel. Il n'est d'ailleurs pas certain que la constante z doive être interprétée strictement comme l'exposant d'une isotherme de Freundlich. En tout cas, elle permet une explication formelle des valeurs expérimentales différentes de l'unité pour les sommes $\alpha + \beta$ des coefficients de transfert. Dans le cas de l'exemple discuté dans ma communication (mercure, acide sulfurique), la valeur de z correspondant à une pression d'hydrogène atomique d'une atmosphère est 1,5, avec $\alpha + \beta = 0{,}66$, comme c'est le cas pour plusieurs résultats expérimentaux de M. Audubert.

M. Bonnemay. — Je voudrais signaler que, du point de vue expérimental, on a jusqu'à présent toujours trouvé que la somme $\alpha + \beta$ était inférieure ou égale à 1 dans le cas de la décharge d'ions métalliques, mais que dans le cas de la décharge de l'hydrogène sur platine platiné, nous avons trouvé des valeurs notablement supérieures à l'unité.

Professeur Van Rysselberghe. — Le paramètre z requis dans ce cas est alors plus petit que 1, ce que la théorie permet également. Cette théorie est un cadre formel qui n'exige pas que le paramètre z soit entièrement précisé.

Professeur Van Rysselberghe (en réponse à une remarque du Professeur Darmois sur la possibilité de pousser davantage la recherche de l'irréversibilité, laquelle selon lui serait dans la surface du métal). — Cette remarque est d'accord avec l'esprit de la théorie. Il serait possible que pour certains métaux, il y ait même réversibilité à ce stade là. En allant du mercure au platine brillant et au platine platiné, on rencontrerait une approche graduelle vers l'équilibre complet, la pression d'hydrogène atomique devenant dans le dernier cas celle d'équilibre avec l'hydrogène moléculaire à une atmosphère. Pour certains métaux, l'irréversibilité (ou dissipation ou chaleur non compensée) serait au stade combinaison dans la surface, pour d'autres elle ne serait qu'au stade du dégagement gazeux, pour d'autres enfin, elle pourrait être distribuée entre ces deux stades.

ASPECTS DE LA THÉORIE DES PROCESSUS D'ÉLECTRODE AVEC TRANSITION D'ÉLECTRONS

par R. PIONTELLI

RÉSUMÉ

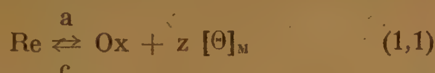
Après avoir donné certaines définitions, on pose le problème thermodynamique des tensions relatives d'électrode pour les systèmes d'oxydo-réduction, et en particulier des valeurs de ces tensions en conditions « d'abandon » des électrodes, et avec courant extérieur.

Sur la base de la thermodynamique des phénomènes irréversibles, on discute les relations subsistant entre les écarts de la réversibilité dans les deux cas.

On discute la nature des possibles résistances chimiques auxquelles on peut attribuer cette irréversibilité et les possibilités d'influence de la nature du matériau constituant l'électrode (en particulier de son travail d'extraction électronique).

On considère brièvement l'influence d'autres facteurs.

§ 1. La présente étude concerne en particulier les processus d'électrode qui peuvent être représentés par une équation de la forme :



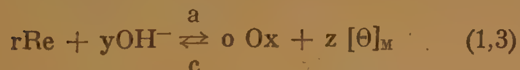
$$\mathrm{Re} \underset{c}{\overset{a}{\rightleftarrows}} \mathrm{Ox} + z\,[\Theta]_M \qquad (1,1)$$

en indiquant par Re et Ox deux espèces ioniques à l'état de dissolution, et par $[\Theta]_M$ l'électron dans le réseau du métal M constituant l'électrode (*).

Les méthodes ici appliquées peuvent être étendues à l'étude de réactions d'électrode, concernant les espèces Re et Ox, ioniques ou moléculaires, des types :



$$r\mathrm{Re} \underset{c}{\overset{a}{\rightleftarrows}} o\,\mathrm{Ox} + hH^+ + z\,[\Theta]_M \qquad (1,2)$$



$$r\mathrm{Re} + yOH^- \underset{c}{\overset{a}{\rightleftarrows}} o\,\mathrm{Ox} + z\,[\Theta]_M \qquad (1,3)$$

L'étude des détails du mécanisme réactionnel et des lois cinétiques de transformation a formé l'objet de publications de plusieurs auteurs ([1]) auxquelles nous renvoyons.

(*) Les indices a et c caractérisent les directions de réaction, dans lesquelles M fonctionne respectivement en anode ou en cathode ; c'est-à-dire dans lesquelles les électrons $[\Theta]_M$ participent à la réaction respectivement comme « produits de transformation » de Re, ou comme « espèces réagissant » avec Ox avec formation de Re.

Les références bibliographiques (A_1) — (A_6) concernent les mémoires présentés à la deuxième réunion du Comité international de thermodynamique et cinétique électrochimiques (2).

Nous nous bornerons donc à discuter certains aspects des phénomènes de déviation du comportement des électrodes des conditions de réversibilité thermodynamique.

§ 2. Position du problème.

Les systèmes envisagés par la présente étude (systèmes que nous supposerons isothermes, et plongés dans un milieu à la même température) peuvent être schématisés de la façon indiquée par la figure 1. M est le métal employé comme électrode, plongé dans une solution S contenant les deux espèces chimiques : Re (forme réduite) et Ox (forme oxydée) à l'état de dissolution.

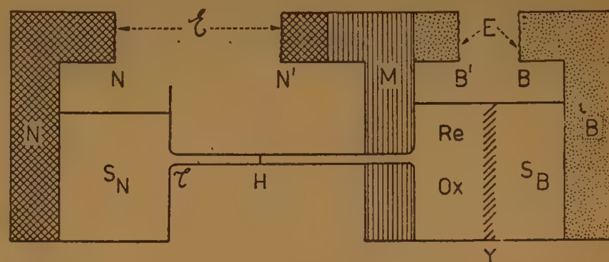


Fig. 1

B est une électrode subsidiaire, laquelle permet de soumettre M au passage d'un courant extérieur. Nous supposerons pour généralité que B est plongée dans une solution $S_{B'}$ séparée de S au moyen d'un diaphragme Y.

Le système B / S_B / S / M / B'

dans lequel les extrémités B et B' sont d'un même métal, sera appelé « cellule de polarisation ».

La différence E de potentiel entre ses extrémités est la « *tension électrique appliquée* » à cette cellule.

N est une électrode de référence, dont la solution S_N est mise en contact avec S au moyen d'un tube capillaire $\mathcal{T}$ contenant le diaphragme H. Le système N / S_N / S / M / N', dans lequel les extrémités sont du même métal, sera appelé « *pile tensiométrique de l'électrode M* ».

La différence de potentiel électrique $\mathcal{E}$ entre les extrémités de ce système sera appelée : « *tension*

relative de l'électrode M par rapport à N » (*), et elle sera considérée (par convention) positive, lorsque le potentiel de N' est plus élevé que celui de N.

Nous poserons donc à titre de définition :

$$\mathcal{E} = V^{[N']} - V^{[N]} = \varphi^{[N'][N]} \qquad (2,1)\ (*)$$

Dans le cas général, on peut définir différents groupes de valeurs de $\mathcal{E}$ ayant une signification physique.

Un premier groupe comprend les valeurs $\mathcal{E}_g$, correspondant aux conditions suivantes, que nous appellerons *idéales :*

a) Les seuls processus, possibles avec participation de M, sont les échanges d'électrons aux contacts : M/S et intermétalliques, à cause de la réaction (1,1) envisagée. En particulier, on exclut toute dissolution des ions du métal M, c'est-à-dire celui-ci est supposé « parfaitement inerte » ;

b) Tous les processus, qui se déroulent dans la pile tensiométrique, correspondent aux conditions de réversibilité thermodynamique ; de façon qu'aussi l'électrode de référence peut être considérée comme idéale (*). Soit Δ F l'augmentation d'énergie libre (en joules) laquelle correspond aux transformations chimiques produites dans la pile tensiométrique par la circulation virtuelle (A_6) d'une charge électrique de $z\,\mathcal{F}$ coulombs, lorsque M fonctionne comme cathode (c'est-à-dire la réaction (1,1) procédant dans la direction *c)*, le système étant maintenu à volume constant.

Nous avons :

$$\mathcal{E}_g = \frac{-\Delta F}{z\,\mathcal{F}} \qquad (2,2)$$

$\mathcal{E}_g$ est ce que nous appelons : *tension relative idéale (ou thermodynamique) de M par rapport à l'électrode de référence N.*

$\mathcal{E}_g$ est une fonction de T, de la composition de la solution S, du choix de l'électrode de référence, et des propriétés du contact H.

(*) Nous indiquons par V^{α} le potentiel électrique moyen (voir A_6) à l'intérieur de la région α du système, et par $\varphi^{\alpha\beta}$ la différence $V^{\alpha} - V^{\beta}$. $\mathcal{E}$ peut alors être définie de l'une ou de l'autre des façons suivantes (A_1 ; A_6) :

a) comme différence entre les potentiels électriques moyens à l'intérieur de N' et de N ;

b) comme différence entre les potentiels électriques, mesurés dans le vide, en deux points situés à des distances égales et de l'ordre de grandeur de 10^{-4} cm (c'est-à-dire au dehors du rayon d'action pratique des forces d'images) respectivement des surfaces de N' et N ;

c) comme différence (divisée par Z. 96.500 coulombs) entre les potentiels thermodynamiques partiels molaires de l'électron respectivement dans N et N' (voir la suite et (A_6)).

(*) On peut supposer réalisable une condition idéale aussi pour ce qui concerne le contact S_N/S, par exemple en supposant les anions communs aux deux solutions S et S_N, et le diaphragme H perméable seulement à ceux-ci.

Nous supposerons :

1°) Que pour toute espèce chimique i (dont les particules possèdent z_i charges positives), dans chaque région α, on puisse définir un potentiel thermodynamique partiel molaire : η_i^{α} (*) ;

2°) Que, au moins dans les régions α en dehors des régions interphases, on puisse définir un potentiel électrique moyen V^{α}, de façon à permettre de partager les η_i^{α} de la façon suivante :

$$\eta_i^{\alpha} = \mu_i^{\alpha} + z_i\,\mathcal{F}\,V^{\alpha} \qquad (2,3)$$

(μ_i^{α} étant le potentiel chimique de i dans la région α (A_6)).

Nous pouvons alors écrire (en supposant V^s défini à distance de la surface de M non inférieure à 10^{-6} cm) :

$$\mathcal{E}_g = \left(V^{[N']} - V^{[M]}\right)_g + \left(V^{[M]} - V^{s}\right) + e_g^{L} + e^{N}$$
$$= \varphi_g^{[N'][M]} + \varphi_g^{[M]s} + e_g^{L} + e^{N} \qquad (2,4)$$

e_g^{L} est la contribution à $\mathcal{E}_g$ du contact S/S_N, tandis que e^{N} est la contribution dépendant uniquement de N.

Considérons d'abord une réaction du type (1,1) dans laquelle Re et Ox sont donc des espèces ioniques de valences z_{Re} et z_{Ox}, avec :

$$z = z_{Ox} - z_{Re} \qquad (2,5)$$

La condition d'équilibre au contact M/S peut donc s'écrire (indépendamment du mécanisme réactionnel) :

$$\eta_{Re}^{s} = \eta_{Ox}^{s} + z\eta_{\ominus}^{[M]} \qquad (2,6)$$

ou bien :

$$\mu_{Re}^{s} + z_{Re}\,\mathcal{F}\,V^{s} = \mu_{Ox}^{s} + z_{Ox}\,\mathcal{F}\,V^{s} + z\left(\mu_{\ominus}^{[M]} - \mathcal{F}\,V^{[M]}\right) \qquad (2,7)$$

et donc :

$$V^{[M]} - V^{s} = \varphi_g^{[M]s} = \frac{\mu_{Ox}^{s} + z\cdot\mu_{\ominus}^{[M]} - \mu_{Re}^{s}}{z\,\mathcal{F}} \qquad (2,8)$$

(*) Pour une discussion, voir (A_6). Nous nous bornerons ici à rappeler que la région α doit être assez grande, par rapport aux dimensions moléculaires, de façon que les grandeurs macroscopiques gardent leur signification ; mais par contre assez petite pour permettre de la considérer comme homogène.

Si F = U — TS est l'énergie libre du système *globale*, on peut poser :

$$\eta_i^{\alpha} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i^{\alpha}}\right)_{T,\,V^{\alpha}}$$

V^{α} étant le volume de α. η_i^{α} est parfois appelé « potentiel électrochimique » de i dans α. Pour les espèces chimiques dépourvues de charge (Z_i = O) ; $\eta_i^{\alpha} = \mu_i^{\alpha}$. Il est important de rappeler que les η_i^{α} peuvent être définis indépendamment de toute hypothèse sur l'état moléculaire effectif de l'espèce i dans α.

La condition d'équilibre : $\eta_{(-)}^{[M]} = \eta_{(-)}^{[N']}$ (2,9)

au contact M/N', donne :

$$\varphi_g^{[N'][M]} = \frac{\mu_{(-)}^{[N']} - \mu_{(-)}^{[M]}}{\mathcal{F}} \qquad (2,10)$$

Par conséquent :

$$\mathcal{E}_g = \frac{\mu_{ox}^s + z\,\mu_{(-)}^{[M]} - \mu_{Re}^s}{z\mathcal{F}} + \frac{\mu_{(-)}^{[N']} - \mu_{(-)}^{[M]}}{\mathcal{F}}$$

$$+ e_g^L + e^N = \frac{\mu_{ox}^s - \mu_{Re}^s}{z\mathcal{F}} + e_g^L + \left(\frac{\mu_{(-)}^{[N']}}{\mathcal{F}} + e^N\right)$$

$$= \frac{\mu_{ox}^s - \mu_{Re}^s}{z\mathcal{F}} + e_g^L + B^N \qquad (2,11)$$

On voit donc que les grandeurs qui dépendent de M (nature chimique de M ; en particulier : $\mu_{(-)}^{[M]}$; orientation cristalline de la surface exposée à la solution, etc.) n'entrent pas dans l'expression de $\mathcal{E}_g$.

La raison thermodynamique de ce résultat est assez évidente : l'électrode M reste inaltérée à la suite des processus considérés (*), et par conséquent elle ne peut pas influencer, avec ses propriétés, la valeur de Δ F et donc celle de $\mathcal{E}_g$ (**). On peut dire aussi que M ne fonctionne qu'en « filtre d'électrons » entre N' et la solution S. La relation (2,11) conduit aux expressions bien connues des soi-disant potentiels « d'oxydo-réduction ».

§ 3. Tension d'électrode en conditions d'abandon et avec courant extérieur.

Un deuxième groupe de valeurs de $\mathcal{E}$ est constitué par les tensions relatives $\mathcal{E}_a$, que les électrodes réelles donnent en des conditions « d'abandon », c'est-à-dire en absence de courant extérieur.

En général ces conditions ne sont pas idéales, c'est-à-dire qu'on a :

$$\mathcal{E}_A = \mathcal{E}_g + \Delta_A\,\mathcal{E} \qquad (3,1)$$

Le matériel expérimental à notre disposition(1) montre (surtout pour des réactions d'électrode des types (1,2) et (1,3) que les $\Delta_A\,\mathcal{E}$:

a) Sont en général des fonctions décroissantes du temps et de la température ;

b) Dépendent aussi de la nature de M et de son état de surface ;

c) Sembleraient dépendre de la présence d'autres constituants « indifférents » (dans le sens qu'ils ne participent pas en apparence à la réaction (1,1)), même à égalité de valeurs des activités ioniques ;

d) Peuvent assumer des valeurs pratiquement stables, et même assez reproductibles, en des conditions bien définies pour tout le reste ;

e) Ces valeurs sont assez souvent « insensibles » aux variations d'activité de certaines des espèces participant à la réaction (1,1), déjà à partir de concentrations élevées (cas des systèmes typiquement irréversibles), ou seulement au-dessous de certaines limites de concentration.

Lorsque les $\mathcal{E}_A$ sont relativement définis, on les appelle « potentiels apparents irréversibles » (*).

f) Les travaux de différents auteurs à partir de ceux de Conant (1 a) ont mis en évidence le parallélisme existant entre « l'inertie électrochimique » de certains systèmes d'oxydo-réduction et leur « inertie chimique » vis-à-vis de réactifs dissous, même lorsque ceux-ci sont actifs, soit dans les processus d'électrodes soit comme réactifs d'oxydo-réduction dans d'autres réactions.

Pour ces systèmes inertes les « niveaux thermodynamiques » de Ox et Re sont toujours séparés par un intervalle fini, lequel correspond à un domaine de tensions d'électrode « inaccessibles », autour de la valeur d'équilibre $\mathcal{E}_g$, et à l'insensibilité vis-à-vis des réactifs dont les tensions (caractérisant leur pouvoir d'oxydo-réduction) sont comprises dans cet intervalle.

Conant même a souligné le fait que les raisons des différences de comportement des différents systèmes d'oxydo-réduction sont à rechercher dans leur structure (nature des liaisons).

Un troisième groupe de valeurs de $\mathcal{E}$ est constitué par celles, $\mathcal{E}_i$, qu'on mesure lorsque les électrodes sont assujetties au passage d'un courant polarisant (ou extérieur) de densité i :

$$\mathcal{E}_i = \mathcal{E}_g + \Delta_i\,\mathcal{E} = \mathcal{E}_A + (\Delta_i\,\mathcal{E} - \Delta_A\mathcal{E}) \qquad (3,2)$$

$\Delta_i\mathcal{E}$ est ce qu'on peut appeler : « *surtension par rapport à la condition idéale* ».

$\Delta_i\,\mathcal{E} - \Delta_A\,\mathcal{E}$ est la « *surtension par rapport à une condition d'abandon* » (à préciser dans chaque cas particulier).

(*) M échange aux contacts M/S et M/N' des nombres égaux d'électrons en directions opposées.

(**) L'étude des processus (1,2) et (1,3) conduit facilement à des conclusions identiques pour ce qui concerne l'absence d'influence des propriétés de M sur E_g.

(*) A l'occasion de la deuxième réunion du Comité international de thermodynamique et cinétique électrochimiques, M. Van Rysselberghe a proposé d'adopter les dénominations de « potentiel d'oxydation » et de « potentiel de réduction » (respectivement « tension d'oxydation » et « tension de réduction » selon ma terminologie) pour désigner les tensions d'électrodes effectives auxquelles démarrent l'oxydation ou respectivement la réduction des systèmes irréversibles. Dans le cas de réversibilité, les deux tensions sont identiques et deviennent la tension d'oxydo-réduction du système.

Les valeurs absolues de cette dernière, pour la condition de circulation de courant, respectivement dans le sens anodique et cathodique :

$$\varepsilon_a = | \Delta_i\mathcal{E} - \Delta_A\mathcal{E} |_a ; \ \varepsilon_c = | \Delta_i\mathcal{E} - \Delta_A\mathcal{E} |_c \quad (3,3)$$

sont parfois appelées simplement « *surtensions anodique et cathodique* » (*).

Les valeurs de $\Delta_i \mathcal{E}$ et de $\Delta_i \mathcal{E} - \Delta_A \mathcal{E}$ dépendent en pratique (pour une valeur donnée de i) de toute une série de contributions :

a) Irréversibilité dans le processus d'électrode (surtension du processus d'électrode) ;

b) Effets des changements de composition dans la couche de solution S qui fait partie de la pile tensiométrique (surtension de concentration) ;

c) Erreurs de mesure, pour ce qui concerne la valeur effective de la densité de courant.

Nous renvoyons à nos précédentes publications (A_1-A_7), pour une discussion de ces causes d'erreur (**), que nous supposerons en général absentes dans la suite de notre étude.

En adoptant des précautions, on peut obtenir des valeurs de $\mathcal{E}_i$ suffisamment définies (parfois mieux que les $\mathcal{E}_A$), pour caractériser certaines réactions typiquement irréversibles (ce qui a pu servir comme point de départ pour les nouvelles techniques analytiques de « potentiométrie à courant non nul » et d' « ampérométrie à potentiel d'électrolyse constant » [1 c]).

Dans le cas des processus d'électrode ici considérés, le matériel expérimental existant est suffisant pour montrer que les systèmes pour lesquels les valeurs de $\Delta_i \mathcal{E}$ sont élevées sont toujours caractérisés par des valeurs élevées de $\Delta_A \mathcal{E}$ (bien que ceux-ci soient mal connus, pour les systèmes irréversibles).

Les résistances chimiques, qui jouent un rôle pour ralentir (ou même empêcher pratiquement) l'établissement d'une condition d'équilibre, lorsque l'électrode est en condition d'abandon, produisent toujours aussi une dissipation de travail électrique, lorsque l'électrode est sujette au passage de courant imposé par l'extérieur.

J'ai déjà souligné l'existence de cette loi pour les processus d'échange entre électrode M et solution des ions de M ou des ions H^+.

(*) Ces dénominations sont courantes pour les processus d'échange des ions du métal constituant l'électrode avec la solution. Dans l'étude des processus d'électrode concernant l'hydrogène, on appelle *surtensions* les valeurs absolues de $\Delta_i \mathcal{E}$

(**) Dans (A_1), on a étudié la situation telle qu'elle se présente dans les processus d'échange des ions de l'électrode.

Les considérations développées à cette occasion sont applicables, avec d'évidentes adaptations, au cas actuellement envisagé.

On doit remarquer toutefois que, pour les processus d'échange d'ions entre métaux (et aussi entre une atmosphère d'hydrogène gazeux) et solutions, on rencontre en général une tendance à la symétrie des causes d'irréversibilité des deux côtés de la tension d'équilibre. On peut donc parler d'une faible vitesse des processus d'échange à l'équilibre (*).

Pour les processus d'électrodes des types ici considérés, cette symétrie ne semblerait pas subsister en général, et bien souvent la réaction est pratiquement possible dans une seule direction.

La loi réciproque de celle que nous venons d'énoncer n'est pas valable ; c'est-à-dire que, s'il est vrai que les « résistances chimiques » intervenant en conditions d'abandon produisent aussi une dissipation de travail électrique lorsqu'il y a passage du courant ; par contre ce passage peut être accompagné (pour toute sorte de processus d'électrode) de causes de dissipation supplémentaires, lesquelles ne sont pas nécessairement présentes dans l'état d'abandon.

Pour les cas des processus d'échange des ions de M, j'ai déjà essayé en différentes occasions de mettre en relation l'importance des résistances chimiques avec les propriétés structurelles (ioniques et réticulaires) des différents métaux, pour lesquels on pourrait donc définir une « inertie constitutionnelle » (à l'état ionique et réticulaire), laquelle semble en réduire la réactivité en général.

Pour le cas des systèmes d'oxydo-réduction le matériel expérimental est encore largement insuffisant pour permettre d'établir de façon conclusive des corrélations assez générales (**).

On doit de toute façon rappeler l'ensemble fondamental des études polarographiques, visant surtout les conditions de réduction des différentes substances (²).

La discussion des résultats polarographiques sort des limites imposées à cette communication, et je me

(*) En d'autres mots, les « résistances chimiques » sont élevées pour les deux directions de la réaction.

Comme je l'ai montré dans de précédentes études ((A_1) (A_3)), en effet, les propriétés structurelles, auxquelles correspondent des résistances chimiques élevées pour les deux directions de réaction, sont en général associées (avec toutefois d'importantes exceptions ; p. exemple celle de l'Indium (A_3)).

(**) Dans le cas de certains systèmes irréversibles typiques (solutions de $SO_4^=$, ClO_4^-, etc), on peut assez facilement reconnaître l'intervention de la nature des liaisons et de la structure (très compacte ; à faible déformabilité), lesquelles, comme on dira ensuite, empêchent aussi l'efficacité d'inter-action avec l'électrode.

Les corrélations existant entre déformabilité et réductibilité sur cathode de Mercure ont été soulignées depuis longtemps, en particulier par Heyrovsky (3).

Les anions « inertes » ne sont également pas actifs comme « catalyseurs » d'autres processus d'électrode (concernant les échanges soit des ions métalliques, soit des ions hydrogène, soit d'électrons).

borne donc à rappeler que, même dans les conditions de la polarographie, on rencontre d'importantes confirmations du caractère d'inertie constitutionnelle et générale de certains systèmes. Les différences de résultats qu'on pourrait admettre à première vue, entre la polarographie et les mesures des $\mathcal{E}_A$ et des $\mathcal{E}_i$ sur électrodes solides, peuvent être assez bien justifiées en général comme je me propose de le montrer dans une publication ultérieure.

§ 4. Application de la thermodynamique des processus irréversibles.

Cette méthode ([A_1] ; [A_6] [4]) est fondée sur la considération du « *travail moteur total de transformation* » ; lequel, pour un acte donné de réaction :



$$a_1A_1 + a_2A_2 + \ldots\ldots \rightarrow b_1B_1 + b_2B_2 \qquad (4,1)$$

(α étant la région de départ de l'un quelconque des A, et β des B) est défini (A_1) (A_6) par l'expression :

$$A^{\alpha\beta}_{AB} = \Sigma\, a\, \eta^{\alpha}_{A} - \Sigma\, b\, \eta^{\beta}_{B} \qquad (4,2)$$

En conditions d'équilibre : $A^{\alpha\beta}_{AB} = 0 \qquad (4,3)$

En général : $A^{\alpha\beta}_{AB} = T\,(\Delta S + \Delta S_{env}) \qquad (4,4)$

en indiquant par ΔS et ΔS_{env} les augmentations de l'entropie du système et du milieu ambiant respectivement.

En d'autres mots, en dehors des conditions d'équilibre, il y a « dissipation » du travail moteur total de transformation, avec création d'entropie dans l'ensemble : système plus monde extérieur.

Pour les processus au contact M/S représentés par (1,1), le travail moteur total, dans la direction cathodique de réaction, est donné par :

$$\overleftarrow{A}_{ox\,Re} = \eta^{s}_{ox} + z\,\eta^{[M]}_{\theta} - \eta^{s}_{Re}$$
$$= \left\{\mu^{s}_{ox} + z\,\mu^{[M]}_{\theta} - \mu^{s}_{Re}\right\} + z\mathcal{F}\varphi^{s[M]} \qquad (4,5)\ (*)$$

(*) On peut adopter comme mesure de la « partie chimique » de $\overleftarrow{A}_{ox\,Re}$ l'expression :

$$\mu^{s}_{ox} + z\mu^{[M]}_{\theta} - \mu^{s}_{Re} = \mu^{s}_{ox} - \mu^{s}_{Re} - z\mathcal{F}\left[\Phi^{[M]}_{\theta} + V^{*} - V^{[M]}\right] \qquad (4,6)$$

(dans laquelle $\Phi^{[M]}_{\theta}$ (en volts) est le « travail d'extraction des électrons de M dans le vide », et V^* le potentiel électrique dans le vide, à une distance à la surface de M de l'ordre de 10^{-4} cm. En effet, en adoptant comme zéro pour les μ_{Θ} la condition de repos dans le vide, on a ((A_6) ; (A_1) :

$$\mu^{[M]}_{\theta} = -\mathcal{F}\left[\Phi^{[M]}_{\theta} + V^{*} - V^{[M]}\right]$$
$$z\mathcal{F}\varphi^{s[M]} = z\mathcal{F}(V^{s} - V^{[M]})$$

est par contre la « partie électrique » de $\overleftarrow{A}_{ox\,Re}$ laquelle, dans une condition d'équilibre électrochimique, compense la précédente.

Nous avons donc :

$$-z\mathcal{F}\varphi^{s[M]}_{g} = z\mathcal{F}\varphi^{[M]s}_{g} = \left\{\mu^{s}_{ox} + z\mu^{[M]}_{\theta} - \mu^{s}_{Re}\right\}_{g} \qquad (4,7)$$

Nous écrirons, pour le cas général :

$$\varphi^{s[M]} = \varphi^{s[M]}_{g} + \Delta\varphi^{s[M]} \qquad (4,8)$$

$\mu^{[M]}_{\theta}$ garde sa valeur dans toute condition.

Nous avons donc :

$$\mu^{s}_{ox} + z\mu^{[M]}_{\theta} - \mu^{s}_{Re} = \left\{\mu^{s}_{ox} + z\mu^{[M]}_{\theta} - \mu^{s}_{Re}\right\}_{g} + \Delta\left(\mu^{s}_{ox} - \mu^{s}_{Re}\right) \qquad (4,9)$$

et :

$$\overleftarrow{A}_{ox\,Re} = \Delta\left(\mu^{s}_{ox} - \mu^{s}_{Re}\right) + z\mathcal{F}\Delta\varphi^{s[M]} \qquad (4,10)$$

En l'absence de courant extérieur, et lorsque la densité de courant est suffisamment petite (par rapport aussi à l'efficacité du brassage), nous pouvons poser :

$$\Delta\left(\mu^{s}_{ox} - \mu^{s}_{Re}\right) \simeq 0 \qquad (4,11)$$

Le travail moteur total est alors mesuré par $z\mathcal{F}\Delta\varphi^{s[M]}$

En supposant les autres contributions à la tension d'électrode comme correspondant encore à la condition d'équilibre ; $\Delta\varphi^{s[M]}$ mesure $\Delta_A\mathcal{E}$ pour les conditions d'abandon, et $\Delta_i\mathcal{E}$ pour les conditions de passage de courant extérieur.

Nous devons chercher à définir les résistances chimiques en précisant si possible les actes de réaction dans lesquels le travail moteur doit se rendre disponible.

En général, dans un processus d'électrode, nous pouvons distinguer (non sans arbitraire) les actes de réaction suivants :

a) Transport des particules réagissantes à la région de réaction électrochimique ;

b) Réaction électrochimique (avec échange d'électrons ou d'ions entre les deux phases) ;

c) Arrangement des produits de réaction.

La dissipation de travail moteur comprend donc :

1°) Celle inhérente aux actes de transport ;

2°) Celle inhérente aux déviations des niveaux énergétiques des espèces réagissantes (*) de leur répartition normale, dans la région de réaction ;

3°) Les pertes du travail chimique à récupérer, lesquelles interviennent soit dans le cours de la réaction électrochimique, soit dans l'arrangement final des produits de réaction.

(*) Y comprises toutes les espèces dont la condition est changée par la réaction électrochimique, et donc aussi : les molécules du solvant, les anions, etc.

Nous pouvons aussi dire que la dissipation de travail moteur peut correspondre essentiellement à *l'augmentation* (par rapport à la condition d'équilibre) *du travail à fournir*, et aux *pertes* du travail à récupérer. Nous ferons abstraction de la dissipation inhérente aux phénomènes de transport des particules dissoutes (*) jusqu'à la zone de réaction électrochimique, que nous supposerons en tout cas limitée à une tranche de la région interphase à distance de la surface du métal non supérieure à 10^{-7}cm. Cette perte ne pourrait pas intervenir dans une condition d'abandon, et nous admettrons que, dans cette région, les valeurs de μ_{Re} et de μ_{ox} correspondent à celles d'équilibre avec le reste de la solution.

Le travail moteur total disponible se réduit, dans ce cas, à : $z\mathcal{F}\Delta\varphi^{s[M]}$,

et le but de notre étude, envisagé sous ce point de vue, devient donc celui de définir la façon dans laquelle ce travail est dissipé dans le cours des processus d'électrode.

Avant d'appliquer les considérations précédentes, nous pouvons résumer les conclusions auxquelles on peut parvenir par application des méthodes cinétiques (A_1).

La vitesse de la réaction électrochimique peut être considérée comme la différence entre les vitesses des processus partiels, dans les deux directions opposées de réaction.

On peut donc écrire, en général :

$$\overleftarrow{V}_e = \overleftarrow{V}_C - \overrightarrow{V}_A = f_C\,(C_{OX}, \varphi^{s[M]}) - f_A\,(C_{Re}, \varphi^{s[M]}) \qquad (4,12)$$

La condition d'équilibre correspond à la valeur $\varphi_g^{s[M]}$ de la tension d'électrode, pour laquelle :
$\overleftarrow{V}_e = O$; c'est-à-dire :

$$f_c(C_{ox}, \varphi_g^{s[M]}) = f_a(C_R, \varphi_g^{s[M]}) \qquad (**) \qquad (4,13)$$

Dans une condition s'écartant de celle d'équilibre par le fait que :

$$\varphi^{s[M]} = \varphi_g^{s[M]} + \Delta\varphi^{s[M]} \qquad (4,14)$$

on a :

$$\overleftarrow{V}_e = f_c\,(C_{OX}, \varphi_g^{s[M]} + \Delta\varphi^{s[M]}) - f_a\,(C_{Re}, \varphi_g^{s[M]} + \Delta\varphi^{s[M]}) \qquad (4,15)$$

(*) On peut pratiquement rendre négligeable cette contribution à la dissipation globale en faisant usage de densités de courant suffisamment petites par rapport aux valeurs des concentrations des espèces dissoutes, et avec un brassage suffisamment efficace ; et elle ne peut donc pas expliquer les résistances chimiques des systèmes qu'on considère ici.

(**) Aux fonctions f_c et f_a, on attribue d'habitude la forme bien connue qui correspond à la loi de Tafel (A_1).

§ 5. Application des conclusions précédentes.

Les considérations précédentes peuvent servir comme base pour l'étude de nos deux problèmes principaux :

a) Celui des valeurs de $\Delta_A\mathcal{E}$;

b) Celui des valeurs de $\Delta_i\mathcal{E}$.

Pour simplifier notre tâche, nous supposerons (en addition aux conditions qu'on a introduites précédemment) :

1°) Que l'électrode de référence soit idéale ;

2°) Que l'électrode M/S soit « simple » (dans le sens de E. Lange [1]) ; c'est-à-dire que les seuls processus possibles soient ceux représentés par l'une ou l'autre des équations de réaction (1,1) ; (1,2) ; (1,3).

En particulier nous admettrons donc que M, en contact avec la solution, reste inaltéré (*).

Pour ce qui concerne les valeurs de $\Delta_A\mathcal{E}$, on peut résumer de la façon suivante les conclusions principales, qu'on peut tirer des précédents résultats :

1°*)* Les $\Delta_A\mathcal{E}$ ne peuvent pas représenter des écarts stables de $\mathcal{E}$ de sa valeur idéale.

Avant d'atteindre la condition, dans laquelle le travail chimique et le travail électrique de transformation se balancent, le système possède du travail moteur chimique en excès, lequel tendrait à faire avancer la réaction (1,1) dans la direction dans laquelle ce travail est dissipé. En absence de courant extérieur, l'avancement de la réaction (1,1) correspond à une redistribution des charges électriques entre les deux phases, et donc à une variation graduelle de $\varphi^{s[M]}$ jusqu'à sa valeur d'équilibre (**). Dans l'une quelconque des autres conditions, le travail moteur disponible est mesuré par $z\mathcal{F}\Delta\varphi^{s[M]}$.

2°*)* La tension $\varphi^{s[M]}$ est la résultante de différentes contributions, c'est-à-dire qu'elle comprend, outre celle due à la double couche formée par les charges échangées entre métal et solution, aussi celle des doubles couches « constitutionnelles » de la phase métallique et d'autres (***).

Les contributions à $\varphi^{s[M]}$, lesquelles ne dépendent pas des échanges de charges libres entre les deux

(*) Pour préciser l'influence cinétique éventuelle de la nature cristalline de la surface d'électrode, on peut admettre que la surface de M exposée à la solution soit une portion, assez éloignée des arêtes, d'une face parfaite d'un monocristal idéal (A_6).

(**) Etant donné la faible capacité électrique du système, les variations de $\Delta\varphi^{s[M]}$ sont produites moyennant des échanges de charges négligeables du point de vue de la composition chimique des deux phases. On peut donc admettre que la condition d'équilibre soit atteinte sans variation du travail chimique moteur.

(***) Voir dans la suite quelques précisions à ce sujet.

phases, ne sont pas, en général, entravées par les résistances chimiques dont dépend la vitesse de la réaction (1,1). Elles dépendent par contre en général de la nature physico-chimique du métal M, et aussi de son état de surface.

La nature de M et son état de surface peuvent également influencer la vitesse de la réaction (1,1), par un mécanisme d'influence qu'on peut appeler « catalytique », sur lequel on retournera dans la suite. Des remarques analogues peuvent s'appliquer aux influences d'autre nature et en particulier à celles de la température, de la nature des autres ions, et en général des autres constituants « indifférents » de la solution (*).

Les valeurs de $\Delta\varphi^{s[M]}$ et donc celles de $\mathcal{E}_A$ et $\Delta_A\mathcal{E}$ sont, par conséquent, en général, des fonctions du temps, lesquelles dépendent :

a) De l'importance des différentes contributions à $\Delta\varphi^{s[M]}$;

b) De la vitesse de la réaction électrochimique (1,1) (et donc de facteurs qui peuvent avoir aussi caractère accidentel).

Si les résistances chimiques sont élevées, la vitesse des processus partiels peut devenir sensible seulement en des conditions s'écartant assez fortement de celles d'équilibre électrochimique, c'est-à-dire lorsque les $\Delta\varphi^{s[M]}$ sont assez fortes.

On peut donc rencontrer des conditions dans lesquelles la vitesse de l'un des processus partiels est pratiquement nulle ; tandis que celle de l'autre garde des valeurs ayant une signification pratique seulement jusqu'à ce que la valeur de $\Delta\varphi^{s[M]}$ soit assez grande.

La vitesse de variation de $\mathcal{E}_A$ devient donc pratiquement nulle, à partir d'une condition, laquelle ne dépend pas des activités des espèces « inertes », et qui par contre peut dépendre, par des lois de forme « presque normale », des activités des espèces qui peuvent se transformer jusqu'à ce moment.

Puisque la nature et l'état de surface de M, et les autres facteurs mentionnés, peuvent influencer, en général, les résistances chimiques de réaction, la reproductibilité des conditions « quasi-stationnaires » de ce genre est conditionnée par celle de tout l'ensemble de ces facteurs (**).

(*) Les influences qui se traduisent en des variations des « activités ioniques » sont déjà comprises dans la valeur de $\mathcal{E}_g$. La température influence naturellement aussi $\mathcal{E}_g$.

(**) On doit surtout considérer l'intervention de processus parasites, qui se superposent (ou même se substituent) au processus d'électrode considéré, lorsque celui-ci est affecté par d'importantes résistances chimiques.

Dans ce cas, la vitesse de variation de $\Delta\varphi^{s[M]}$, sa valeur apparente quasi-stationnaire (et aussi la valeur des courants résiduels) sont fortement influencées par ces processus parasites.

Pour obtenir d'autres conclusions, nous devons maintenant considérer comme sources possibles de résistance chimique et donc de dissipation :

a) Les échanges d'électrons entre métal et solution ;

b) La réaction de liaison ou de libération des électrons mêmes, avec des modifications de structure des espèces moléculaires intéressées.

Toutes nos considérations précédentes étaient basées sur l'hypothèse de l'existence de résistances chimiques, dont l'influence est assez facile à préciser du point de vue thermodynamique (en terme de dissipation de travail moteur), mais dont nous devons maintenant essayer de définir aussi la nature.

§ 6. Influence des processus d'émission d'électrons.

La première source possible de « résistance chimique » qui se présente à l'esprit réside dans les processus d'échange d'électrons, lesquels en effet ont souvent été considérés comme décisifs pour les phénomènes de surtension d'hydrogène. A mon avis certains points dans les raisonnements de ce genre ne sont pas corrects, et je cherche donc à discuter assez en détail cette difficile question.

Lorsqu'on étudie les phénomènes d'émission d'électrons dans les systèmes métal/vide, on considère d'abord le passage des électrons à des positions, dans le vide, ayant des distances à la surface du métal de l'ordre de 10^{-4} cm ; c'est-à-dire justement au-delà du rayon d'action pratique des « forces d'image » (*) (A_6).

Le travail molaire total (chimique + électrique) de passage des électrons de l'intérieur du métal à l'état de repos dans ces positions, en l'absence d'effets de « charge spatiale », est ce qu'on appelle « *travail molaire d'extraction des électrons dans le vide* » :

$\Psi^{*[M]}_{0} = \mathcal{F}\,\Phi^{[M]}_{0}$ (6,1) ($\Psi^{*[M]}_{0}$ en joules/mole ; $\Phi^{[M]}_{0}$ en volts).

A cette condition finale, on fait correspondre, par convention, le zéro des potentiels chimiques.

On peut remarquer à ce propos que l'importance relative des phénomènes parasites (surtout de ceux concernant les traces de substances réductibles ou oxydables) est naturellement plus grande en conditions d'abandon qu'en conditions de courant imposé par l'extérieur.

Cela explique le fait que les $\Delta_i\mathcal{E}$, en conditions assez bien définies, peuvent être plus reproductibles que les $\Delta_A\mathcal{E}$ et donc peuvent avoir plus de signification pratique.

(*) En général, les grandeurs concernant ces positions seront indiquées avec l'indice * (voir la grandeur V* qu'on a introduite dans (4, 6)). Nous rappelons que le potentiel V_i des forces d'image « classiques » à une distance x de la surface du métal (qu'on suppose plane et indéfinie), est donné dans le vide par : $e^2/4x$. Pour $x = 10^{-5}$ cm. $V_i = 0{,}0036$ volt él ; pour $x = 10^{-7}$ cm., $V_i = 0{,}36$ volt él.

Nous rappelons que $\Psi_{\theta}^{[M]}$ contient aussi le travail des « forces d'image ».

Les différents auteurs considèrent ce dernier :

a) Comme faisant partie de $\mu_{\theta}^{[M]}$ (LANGE,) (6) ;

b) A introduire par le moyen de $\varphi^{[M]*}$ (SCHOTTKY) (7) ;

c) A introduire séparément (Von LAUE) (8) ;

d) A introduire par le moyen d'un potentiel, qui, avec le potentiel électrique considéré d'habitude, donne lieu à un potentiel résultant, appelé en anglais « motive » (LANGMUIR) (9).

Le choix entre ces différentes positions est largement arbitraire, mais nous préférons en général la première (A_6), et nous écrirons donc :

$$\Psi_{\theta}^{[M]} = -\mu_{\theta}^{[M]} + \mathcal{F}(V^{[M]} - V^*) \quad (6,2)$$

en supposant le travail des forces d'image inclus dans $\mu_{\theta}^{[M]}$ (*), et les potentiels électriques V définis de la façon qu'on a précédemment discutée (A_6).

V^* est le potentiel électrique dans le vide, immédiatement hors du rayon d'action pratique des forces d'image en absence de « charge spatiale » ; $V^{[M]}$ le potentiel électrique moyen à l'intérieur du métal. $\varphi^{[M]*} = V^{[M]} - V^*$ (6,3) comprend donc essentiellement les contributions des doubles couches probablement existant dans la région superficielle du métal, même dans un état de propreté absolue en présence du vide. $\varphi^{[M]*}$ comprend donc par exemple la « double couche » de FRENKEL (9) ; tandis qu'elle ne comprend pratiquement aucune contribution due aux « charges libres » éventuellement existant à la surface du métal. Sur la base de la théorie de l'émission d'électrons dans le vide, $\Psi_{\theta}^{[M]}$ définit la concentration C_{θ}^* des électrons, dans une condition d'équilibre métal/vide (**), dans la région où V^* est défini.

Selon l'interprétation cinétique de cet équilibre, elle définit donc aussi la valeur commune d'équilibre des vitesses des processus partiels d'échange d'électrons. Les théories des phénomènes d'émission admettent qu'en passant de cette condition d'équilibre à la condition de courant de saturation, la vitesse d'émission ne subit pas de changement (*), et le champ électrique appliqué a donc seulement l'effet de rendre pratiquement négligeable la « charge spatiale », et la vitesse du processus inverse de condensation.

En passant maintenant à l'étude des échanges d'électrons dans les systèmes : métal/solution, on doit reconnaître l'existence de toute une série de différences par rapport aux conditions précédentes.

1°) Avant tout, les transitions des électrons ne se produisent pas dans le vide, mais dans la solution (**) et à des distances de la surface du métal, qui sont certainement de l'ordre de grandeur de 10^{-8} cm. La situation est donc complètement changée pour ce qui concerne les forces d'image. La contribution des forces d'image « classiques au travail de passage, est probablement éliminée (***) ; et, pour ce qui concerne les forces d'image « non classiques », au lieu de la microstructure de la surface métallique, nous devons considérer la microstructure de la région interphase métal/solution.

2°) Dans le système métal/vide, la condition d'équilibre $\eta_{\theta}^{[M]} = \eta_{\theta}^*$ est atteinte essentiellement par variation de μ_{θ}^*, sans changement ni de $\mu_{\theta}^{[M]}$ ni de $\varphi^{[M]*}$. Les champs électriques appliqués peuvent influencer l'allure de la barrière de potentiel seulement lorsque le gradient électrique dépasse, à la surface métallique, des valeurs très élevées (de l'ordre minimum de 10^6 Volt/cm), c'est-à-dire dans les conditions qu'on appelle d' « *émission de champ* ». Dans les systèmes : métal/solution, une condition d'équilibre est par contre atteinte essentiellement par variation de la différence $\varphi^{S[M]}$ des potentiels électriques moyens à l'intérieur des deux phases, à la suite d'échanges de charges entre les deux phases. La différence de potentiel entre celles-ci contribue directement à définir l'allure de la barrière de potentiel, étant donné sa localisation dans la région interphase, où le gradient électrique peut souvent atteindre des valeurs très élevées.

(*) Nous rappelons que, à des distances x de la surface du métal de l'ordre de grandeur des dimensions moléculaires (et donc pratiquement au-dessous de 10^{-7} cm.), on ne peut plus admettre pour les forces d'image la loi classique, et les actions attribuables à l'influence polarisante de la charge assument le caractère d'actions « chimiques » spécifiques (A_6).

(**) Cette condition d'équilibre peut s'exprimer sous la forme :

$$\eta_{\theta}^{[M]} = \eta_{\theta}^* = -\mathcal{F}V^* + \mu_{\theta}^{(o)} + RT\ln C_{\theta}^*$$

($\mu_{\theta}^{(o)}$ étant le « potentiel chimique normal » des électrons dans le vide). Il peut être superflu de souligner le fait que $\Phi_{\theta}^{[M]}$ ne correspond pas simplement à une « énergie d'activation » pour le processus d'émission.

(*) De façon analogue, on admet que l'évaporation dans le vide d'une phase condensée a lieu avec la même vitesse d'émission qu'en condition d'équilibre métal/vapeur.

(**) En assimilant la solution à un diélectrique de constante diélectrique D le potentiel des forces d'image classiques pour une charge e, située *dans le vide*, à une distance x de la surface limite, a la forme (10) :

$$\frac{D-1}{D+1}\,\frac{e^2}{4x}$$

(***) Si l'on suppose éliminée seulement la contribution des forces d'image classiques à partir de distances de l'ordre de 10^{-7} cm. de la surface métallique, l'augmentation du courant de saturation est de l'ordre de $10^5 \div 10^6$, à température ordinaire.

Le travail total $\mathcal{T}_\theta^{*s}$ de passage (*) d'un électron en partant de sa condition de repos dans le vide (à distance de l'ordre de $10^{-5} \div 10^{-4}$ cm de la surface métallique) à la condition de liaison chimique avec Ox (et donc avec formation de Re), dans une région de la solution, où le potentiel électrique moyen est V^s (et donc à une distance de la surface métallique d'au moins 10^{-6} cm), peut s'écrire :

$$\mathcal{T}_\theta^{*s} = \mathcal{L}_\theta^{*s} + \mathcal{F}(V^* - V^s) \qquad (6,4)$$

en indiquant avec $\mathcal{L}_\theta^{*s}$ la partie « chimique » de ce travail à fournir.

Nous avons donc :

$$\mathcal{T}_\theta^{[M]s} = \Psi_\theta^{[M]} + \mathcal{T}_\theta^{*s} = -\mu_\theta^{[M]} + \mathcal{L}_\theta^{*s} + \mathcal{F}\varphi^{[M]s} \qquad (6,5)$$

Sur la base de (2,8), nous avons :

$$\mathcal{F}\varphi_g^{[M]s} - \mu_\theta^{[M]} = \frac{\mu_{ox}^s - \mu_{Re}^s}{z} \qquad (6,6)$$

D'autre part, à l'équilibre :

$$\mathcal{T}_\theta^{[M]s} = 0 \qquad (6,7)$$

Nous avons donc :

$$\mathcal{L}_\theta^{*s} = \frac{\mu_{Re}^s - \mu_{ox}^s}{z} \qquad (6,8)$$

De cette façon, $\mathcal{L}_\theta^{*s}$ est relié directement aux potentiels chimiques des espèces Re et Ox (**).

Dans une condition d'équilibre à l'intérieur de la solution, les travaux de passage $\mathcal{T}_\theta^{[M]s}$ et $\mathcal{T}_\theta^{*s}$ sont les mêmes pour n'importe quel point de la solution et donc aussi pour des positions situées dans la région interphase.

Dans celle-ci d'ailleurs, le potentiel électrique moyen est différent de V^s de façon qu'aussi la partie chimique de $\mathcal{T}_\theta^{*s}$ est différente de $\mathcal{L}_\theta^{*s}$, mais de façon telle à rendre égales les valeurs globales des travaux de passage.

En dehors de l'équilibre, cette uniformité des valeurs des travaux de passage n'est plus vérifiée.

(*) C'est-à-dire le travail qu'on doit dépenser dans le passage (par voie isotherme et réversible).

(**) Si l'on compare la relation (7,8) avec $\mu_\theta^{[M]} = \mu_M^{[M]} - \mu_{M+}^{[M]}$ laquelle traduit la condition d'équilibre d'ionisation à l'intérieur du réseau de M, on peut attribuer à $\mathcal{L}_\theta^{*s}$ la signification de « potentiel chimique de l'électron dans la solution ». Les électrons du réseau possèdent d'autre part une mobilité indépendante, que les électrons liés dans R_e ne possèdent pas dans la solution. $\mathcal{L}_\theta^{*s}$ a quand même la signification de potentiel chimique des électrons auquel correspondrait l'équilibre homogène $R_e \rightleftarrows Ox + Z_\theta$, dans une phase mixte hypothétique contenant R_e avec le potentiel chimique μ_{Re}^S et Ox avec μ_{Ox}^S.

Le travail moteur de réaction (qui est nul à l'équilibre) peut facilement s'exprimer en fonction des travaux de passage effectifs, et des valeurs de η_{ox} et η_{Re} dans la région de réaction (r).

Le travail molaire total à accomplir dans le passage des électrons du métal à l'état de liaison avec Ox, dans la région de réaction électrochimique (lequel est égal en valeur absolue, mais de signe opposé au travail moteur disponible dans la réaction électrochimique divisé par z), est en effet (*) :

$$\begin{aligned}\mathcal{T}_\theta^{[M]r} &= \Psi_\theta^{[M]} + \mathcal{T}_\theta^{*r} = -\mu_\theta^{[M]} + \mathcal{L}_\theta^{*r} \\ &+ \mathcal{F}\varphi^{[M]r} = \mathcal{F}\Delta\varphi^{[M]r} + \Delta\left(\mathcal{L}_\theta^{*r} = \mu_\theta^{[M]}\right) \\ &= \mathcal{F}\Delta\varphi^{[M]r} + \Delta\,\mathcal{L}^{*r}\end{aligned} \qquad (6,9)$$

Par rapport à la condition d'équilibre (dans laquelle il est nul) $\mathcal{T}_\theta^{[M]r}$ est changé en relation aux écarts de la tension $\varphi^{[M]r}$ et des conditions « chimiques » dans la région de réaction (**). Ces écarts sont à leur tour des fonctions de la dissipation provoquée par les résistances de réaction, et donc de la vitesse de celle-ci.

On peut d'abord discuter l'hypothèse que le caractère de résistance de réaction soit simplement à attribuer à la barrière qui entrave la sortie des électrons du métal.

Il est évident que les propriétés de structure de M (dont dépend aussi $\Psi_\theta^{[M]}$), et qui sont décisives pour $\mu_\theta^{[M]}$ et $\varphi^{[M]*}$ sont l'un des facteurs décisifs pour la « barrière de potentiel », dans les processus d'électrode impliquant l'émission d'électrons de métal.

On doit, d'autre part, reconnaître que, dans la définition de cette barrière, pour le cas des systèmes métal/solution, on a, au lieu des forces d'image, tout l'ensemble des actions exercées par tous les constituants de la région interphase sur l'électron sortant du métal. Une partie de ces actions peut être considérée comme « purement électrostatique » et donc mise en compte par les valeurs locales du potentiel électrique moyen (**).

(*) En tenant compte de la condition d'équilibre et en indiquant avec le symbole Δ les écarts des valeurs d'équilibre. $\mu_\theta^{[M]}$ peut être considéré constant (A_6).

(**) On peut poser, à titre de définition (A_6) :

$$\mu_\theta^r = \frac{\mu_{Re}^r - \mu_{Ox}^r}{Z}\,; \quad \mu_\theta^r = \frac{\mu_{Re}^r - \mu_{Ox}^r}{Z} = \mathcal{L}_\theta^{*r}$$

et donc :

$$\begin{aligned}\mathcal{T}_\theta^{[M]r} &= \eta_\theta^r - \eta_\theta^{[M]} = \mu_\theta^r - \mu_\theta^{[M]} + \mathcal{F}\varphi^{[M]r} \\ &= \mathcal{F}\Delta\varphi^{[M]r} + \Delta\left(\frac{\mu_{Re}^r - \mu_{XO}^r}{Z}\right)\end{aligned}$$

(**) Une discussion des possibilités de définir le potentiel électrique moyen aussi dans la région interphase a été développée dans (A_6).

Les autres actions, à plus court rayon, peuvent être considérées plutôt comme des « forces de liaison chimique », ou de « perturbations » de ces liaisons. Il semblerait difficile d'admettre que le travail des forces d'image classiques du métal soit encore efficace pour définir les effets de barrière.

Du point de vue cinétique aussi la différence des « temps de formation et de relaxation » des atmosphères polarisées dans les deux phases, pourrait par contre jouer un rôle.

Pour ce qui concerne les contributions de travail électrique, on peut observer que la tension $\varphi^{[M]*}$ de double couche « constitutionnelle », de la phase métallique, en présence du vide, peut difficilement être considérée comme restant inaltérée dans le système métal/solution. D'autre part, seulement en admettant que la tension globale $\varphi^{s[M]}$ de contact soit la résultante d'une simple superposition : de la double couche constitutionnelle du métal, de la double couche formée à la suite des échanges de charges entre les deux phases, de la double couche d'orientation dipolaire et des doubles couches d'adsorption ionique ; on peut admettre que la contribution électrique à l'énergie d'activation, dans l'émission d'électrons du métal, comprend, de façon intégrale, le travail $\mathcal{F}\ \varphi^{[M]*}$ de passage à travers la double couche constitutionnelle du métal et d'autres contributions éventuelles (correspondant par exemple à une fraction α de la tension de contact « absolue » $\varphi^{s[M]}$).

On doit en tout cas rappeler le fait que $\varphi^{s[M]}$ est la différence de potentiel « absolue » au contact solution/métal, et elle ne doit pas être confondue avec la tension relative, qui est la seule accessible à l'expérience (et à des calculs qui ne soient pas basés sur des hypothèses structurelles particulières). Avec des précautions adéquates, les $\Delta_A \mathcal{E}$ et $\Delta_i \mathcal{E}$ peuvent par contre être considérés comme mesurant $\Delta\varphi^{s[M]}$.

En conclusion de la discussion qui précède nous pouvons remarquer ce qui suit :

1°) L'introduction du travail d'extraction des électrons dans le vide dans les expressions des énergies d'activation pour les processus d'électrode, métal/solution, et en général dans l'étude des processus aux électrodes mêmes, exige dans chaque cas particulier une discussion et des précisions que d'habitude on néglige complètement.

2°) Si l'on peut supposer que la dissipation inhérente à l'émission d'électrons soit l'un des facteurs d'importance cinétique, on doit reconnaître que cette dissipation ne peut être admise comme décisive dans tous les cas dans lesquels on peut reconnaître, à côté de l'inertie électrochimique, une inertie chimique d'importance comparable (et cette condition semblerait assez générale pour les systèmes d'oxydo-réduction).

3°) En accord avec les conclusions précédentes, à parité de nature chimique et de propriétés structurelles de M, les valeurs de $\Delta_A \mathcal{E}$ et de $\Delta_i \mathcal{E}$ peuvent varier entre des limites très larges, en relation à la nature du processus d'oxydo-réduction.

Les résistances chimiques, auxquelles ces écarts de la réversibilité sont attribuables, ne semblent donc pas être à rechercher dans des propriétés strictement spécifiques de M comme la valeur de $\Phi_\theta^{[M]}$.

4°) L'influence que les propriétés des différents M, semblent exercer sur l'allure cinétique (et donc sur les valeurs de $\Delta_A \mathcal{E}$ et de $\Delta_i \mathcal{E}$) pour un processus donné, ne présente pas en général des corrélations assez évidentes avec la valeur de $\Phi_\theta^{[M]}$ (*).

Il semble donc difficile d'accepter aussi l'hypothèse que pour les systèmes métal/solution on ait simplement à apporter aux valeurs des $\Phi_\theta^{[M]}$ des différents métaux une correction identique pour tous (par exemple à cause du fait qu'elle concerne simplement la contribution, étendue à des domaines du même ordre, des forces d'image classiques), et par conséquent telle à laisser inaltérées les valeurs relatives.

Il semblerait donc difficile d'admettre que l'émission d'électrons constitue « en soi » une cause importante et surtout générale de « résistance chimique ».

5°) Une cause de dissipation dans les processus d'échange d'électrons, laquelle pourrait avoir une grande importance, dans des cas particuliers, pourrait d'ailleurs être l'état d'inhibition éventuelle de la surface de M, à cause de la présence de film d'adsorption ou de couches de composés insolubles. Il semblerait parfois possible de traduire l'influence des films d'adsorption en termes d'une tension électrique supplémentaire de double couche, localisée à la surface de l'électrode. Cette tension dépend de la nature des liaisons en jeu, lesquelles définissent à leur tour la distribution des charges électriques et donc du potentiel dans la couche superficielle. D'après la

(*) En tout cas, on doit rappeler que $\Phi_\theta^{[M]}$ fait partie d'un ensemble de propriétés à allure parallèle ou antiparallèle (point de fusion, distances interatomiques dans le réseau cristallin, etc.). Des corrélations avec $\Phi_\theta^{[M]}$ ne permettent donc pas de conclure que l'influence de M sur la cinétique du processus d'électrode soit à rechercher dans la dissipation accompagnant éventuellement l'émission d'électrons. Aussi certains aspects du comportement des métaux comme catalyseurs (pouvoir d'adsorption, catalyse des processus de combinaison, etc.) peuvent présenter des corrélations avec $\Phi_\theta^{[M]}$ (en dépendant des mêmes propriétés de structure). Dans le cas des électrodes à hydrogène, on rencontre une allure antiparallèle entre surtension et $\Phi_\theta^{[M]}$ (A_3).

théorie de l'émission thermoélectronique la présence d'une double couche (supposée idéale) avec les charges positives situées à l'extérieur du métal, fait baisser le travail d'extraction (*).

La formation de films adsorbés à la surface du métal pourrait être due, dans les différents cas particuliers : à l'oxygène ; à l'hydrogène ; aux molécules du solvant ; aux anions ou à d'autres espèces moléculaires présentes dans la solution (colloïdes, substances organiques, etc.).

La présence de ces films ne produit pas simplement une variation des conditions d'échange des électrons (vis-à-vis desquels la variation de la tension de double couche pourrait jouer un rôle défavorable ou favorable selon le cas), mais aussi, en tout cas un obstacle stérique s'opposant à l'interaction du « complexe activé » avec la surface métallique.

La nature, la structure et l'influence de ces films varient de façon radicale avec la nature du métal M constituant l'électrode, et là-dedans on doit rechercher l'une des causes d'influence spécifique du matériau M sur la valeur du courant d'échange (et donc sur la vitesse avec laquelle la condition d'équilibre éventuelle peut être atteinte, ainsi que sur les valeurs de $\Delta_A \mathcal{E}$).

On peut rappeler à ce propos que les métaux que j'appelle « à inertie électrochimique » (et donc les métaux de transition, souvent employés comme électrodes inertes aussi pour les systèmes d'oxydoréduction), sont caractérisés en général aussi par une sensibilité élevée à l'inhibition par adsorption.

La structure et la stabilité de ces films conduisent facilement à l'inhibition totale de la surface de ces métaux.

Nous ne considérons pas ici les cas de formation de couches recouvrantes de composés insolubles, cas dans lesquels la dissipation correspondant aux échanges d'électrons peut comprendre : soit la dissipation par résistance ohmique en traversant la couche (laquelle rentre dans la dissipation concernant les actes de transport), soit les effets de « barrière de transition » au passage du métal à la couche et de celle-ci à la solution.

Dans une étude précédente (A,1), concernant les processus d'échange d'ions entre métaux et solutions, nous avons reconnu : 1°) la nécessité d'un état d' « *interaction chimique* » du complexe activé avec la phase de séparation ; 2°) le fait que les réactions électrochimiques sont comparables, bien plus qu'à des processus de transformation de particules ayant une individualité, à des réactions entre des macromolécules.

(*) Dans une mesure exprimée par $4\pi P = 4\pi\sigma m_D$; P étant le moment de la double couche, formée par des dipôles de moment m_D et de densité superficielle σ.

Considérons une réaction entre des électrons déjà sortis du métal et l'espèce Ox. Nous pouvons reconnaître une première cause de dissipation dans la permanence éventuelle de la couche de solvatation des ions à l'instant de la transition des électrons.

En effet, les électrons, dans leur transition du métal aux niveaux disponibles dans les ions, doivent franchir cette couche (*), ayant le caractère d'une double couche électrique, laquelle, si la réaction se déroule avec une vitesse imposée, rend nécessaire un excès de l'énergie moyenne des électrons, par rapport à la condition d'équilibre.

En deuxième lieu, la persistance de la couche lors des processus d'échange d'électrons, fait intervenir les conséquences du principe de Franck et Condon ; par le fait que les transitions ont lieu avec les positions nucléaires inaltérées, et donc avec des configurations des « produits de la réaction électrochimique » correspondant à une énergie potentielle en excès par rapport à l'équilibre. Dans les processus de réarrangement qui suivent, cet excès est dissipé (A 1).

Nous voyons donc que, même dans le cas plus simple, dans lequel la réaction d'électrode consiste purement en une transition d'électrons et même indépendamment de toute cause de dissipation dans l'émission d'électrons du métal, l'acte de réaction peut impliquer une dissipation définie par la structure que les espèces dissoutes possèdent à l'instant de la transition, et que les produits de la réaction assument après.

Si nous acceptons l'hypothèse que l'acte de la réaction électrochimique exige en tout cas le passage à travers une configuration intermédiaire ayant les propriétés d'un complexe activé, toute chose semblerait indiquer que sa configuration, sa « réactivité » et son potentiel électrochimique dépendent de façon essentielle de son état d'interaction avec la surface métallique.

L'énergie libre d'activation peut donc être considérée définie :

a) Par la variation de configuration et donc des liaisons chimiques qui correspond à la réaction (en particulier par la variation de l'état d'hydratation des ions, de leur multiplicité, des liaisons avec d'autres atomes dans les processus ici considérés) (**).

(*) Une étude assez approfondie du problème exigerait des connaissances un peu plus complètes concernant la répartition de la charge dans l'ion.

(**) Pour éclaircir le point que les résistances chimiques concernant le système dépendent surtout de la *variation* de la structure et de l'état de liaison, il suffit de considérer la réversibilité pratique du système $Fe(CN)_6^{3}$ / $Fe(CN)_6^{4}$. En dépit de la covalence des liaisons (du type ds^2p^3) et de la structure compacte de ces complexes, les transitions semblent concerner l'addition ou la soustraction d'un électron dans les orbites

b) Par l'état d'interaction qu'on peut appeler chimique (ou même d'adsorption chimique) avec la phase métallique (voir EMSCHWILLER) [1].

c) Par la répartition du champ électrique, en relation à la structure de la région interphase. Le premier de ces facteurs concerne seulement la nature du processus considéré, et il est donc indépendant de la nature de M, dont dépendent par contre les deux facteurs *b)* et *c)*.

L'influence de la nature de M, moyennant l'adsorption chimique, est évidemment spécifique et sélective (*).

Dans nos considérations concernant l'influence des propriétés de M, nous avons envisagé surtout les cas des réactions qui peuvent être supposées directement effectuées par échange d'électrons avec le matériau d'électrode.

Dans ce cas les processus de dégagement d'hydrogène ou d'oxygène assument le caractère de processus parasites. La valeur des surtensions lesquelles, avec l'électrode M considérée, correspondent à ce processus, a surtout d'importance pour décider les valeurs des tensions d'électrode qu'on peut atteindre sans intervention de ces processus parasites (**). Si l'on tient compte du fait que la valeur de la surtension d'hydrogène fait partie d'un groupe assez important de propriétés électrochimiques et en général chimico-physiques (***) dont l'allure est assez strictement parallèle, et plusieurs desquelles peuvent influencer même directement la vitesse des processus d'électrode, il semblerait assez difficile d'admettre que l'influence éventuelle de la nature du matériau cathodique soit simplement attribuable à la valeur que la surtension d'hydrogène (ou d'oxygène) assume avec ce matériau.

Nous renvoyons à une autre publication la discussion de cette question ainsi que celle des problèmes concernant les processus dans lesquels l'hydrogène et l'oxygène participent directement à la réaction.

---

d'« atomiques », lesquelles ne sont pas engagées dans les liaisons σ; ce qui explique le fait que cet échange n'entraîne pas d'importantes résistances chimiques.

(*) Dans le sens qu'elle peut influencer le choix du chemin effectif de réaction entre les différents chemins possibles « à priori », et même le choix de la réaction effective, entre les différentes réactions thermodynamiquement possibles (la réaction choisie pouvant n'être pas celle que la thermodynamique ferait considérer privilégiée).

(**) L'intervention de ces processus ne se borne pas en général à une réduction du rendement du courant ; mais conduit aussi aux phénomènes d'inhibition qu'on a mentionnés.

(***) Propriétés ioniques et réticulaires, activité catalytique, activité ou inertie électrochimique, travail d'extraction des électrons, point de fusion, etc.

Conclusions.

Les conclusions de la présente étude peuvent être résumées de la façon suivante :

1°) Après avoir donné certaines définitions, on a posé le problème thermodynamique des tensions relatives d'électrode pour les systèmes d'oxydo-réduction : en démontrant l'absence d'influence, sur les valeurs idéales $\mathcal{E}_g$ de ces tensions, de la nature du métal constituant l'électrode ;

2°) On a discuté les valeurs des tensions : en conditions d'abandon $\mathcal{E}_A$ et avec courant extérieur $\mathcal{E}_i$, en soulignant le fait que les écarts $\mathcal{E}_A - \mathcal{E}_g$ et $\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_g$ sont en général simultanément forts ou petits comme dans le cas des échanges d'ions métalliques.

Pour les systèmes d'oxydo-réduction, on ne rencontre souvent pas la tendance à la symétrie de ces écarts des deux côtés de $\mathcal{E}_g$, qu'on rencontre avec les électrodes M/M^+.

On peut en tout cas réaliser des valeurs de $\mathcal{E}_A$ et $\mathcal{E}_i$ assez définies (tensions apparentes ou irréversibles) ;

3°) On discute ce comportement du point de vue de la thermodynamique des phénomènes irréversibles, sur la base de laquelle on doit admettre l'existence de « résistances chimiques » qui ralentissent la vitesse des réactions d'électrode, et peuvent pratiquement empêcher d'atteindre une condition d'équilibre et lesquelles produisent une dissipation de travail électrique (phénomènes de surtension) lors du passage de courant extérieur.

4°) Parmi les causes possibles de résistances chimiques, on discute les possibilités d'intervention du travail d'extraction des électrons, défini dans le système métal/vide, en mettant en évidence la nécessité d'une révision des théories courantes.

5°) On discute brièvement l'intervention des états d'inhibition de la surface d'électrode ; l'état d'interaction du complexe activé avec cette surface, l'influence des variations de configuration impliquées par la réaction.

Milan : Laboratoire d'Electrochimie, Chimie, Physique et Métallurgie de l'Ecole Polytechnique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) *a)* J. B. CONANT. — *Chem. Rev.*, **3**, 1 (1926) ;
L. MICHAELIS. — *Oxydations-Réductions Potentiale*, Berlin, 1933 ;
R. WURMSER. — *Oxydations et Réductions*, Paris (1930) ;
b) G. EMSCHWILLER. — *J. Chim. Phys.*, **47**, 184 (1950)

c) R. GAUGUIN-G. CHARLOT. — *Méthodes d'analyse des réactions en solution*, Paris (1950) ;
R. GAUGUIN-G. CHARLOT. — Communications à la deuxième réunion du Comité international de thermodynamique et cinétique électrochimiques, Milan (1950) ;

(2) Comptes rendus de la deuxième réunion du Comité international de thermodynamique et de cinétique électrochimiques. Milan-Tamburini (1951) ;

(A_1) R. PIONTELLI. — *Considérations sur la cinétique électrochimique* (A_1) ;

(A_2) R. PIONTELLI, G. POLI. — *Vue d'ensemble sur les phénomènes de polarisation des Métaux* (A_2) ;

(A_3) R. PIONTELLI-C. GUERCI. — *L'influence de matériau cathodique dans le dépôt des métaux* (A_3) ;

(A_4) R. PIONTELLI. — *Propriétés ioniques et réticulaires et comportement électrochimique des métaux* (A_4) ;

(A_5) R. PIONTELLI. — *Influence de l'anion et comportement électrochimique des métaux* (A_5) ;

(A_6) R. PIONTELLI. — *Définition et signification de quelques grandeurs électrochimiques* (A_6) ;

(A_7) R. PIONTELLI-G. BIANCHI. — *Méthodes expérimentales particulières en électrochimie* (A_7) ;

(3) J. HEYROVSKY. — *Polarographie*, Wien (1941) ;
I. M. KOLTHOFF-J. J. LINGANE. — *Polarography*, New York (1946) ;

(4) V. notamment :
Th. DE DONDER-P. VAN RYSSELBERGHE. — *L'affinité*, Paris (1936) ;
M. POURBAIX. — *Thermodynamique des solutions aqueuses diluées*, Delft (1945) ;
I. PRIGOGINE. — *Etude thermodynamique des phémonènes irréversibles*, Liège (1947) ;

(5) E. LANGE. — Différents mémoires dans *Zs. f. Elektrochemie*. — *Zs. f. Physikal. Chemie*. — *Handbuch der Experimentalphysik*, XII/2, Leipzig (1933) ;

(6) E. LANGE. — *Handbuch der Experimentalphysik*, XII/2, Leipzig (1933) ;

(7) W. SCHOTTKY-H. ROTHE. — *Handbuch der Experimentalphysik*, XIII/2, Leipzig (1928) ;

(8) M. VON LAUE. — *Handbuch der Radiologie*, Bd. 6, Leipzig (1925) ;

(9) I. LANGMUIR. — *Phys. Rev.*, **8**, 149 (1916) ; **22**, 357 (1923) ; **34**, 109 (1929) ;
C. HERRING-M. H. NICHOLS. — *Rev. Modern Phys.*, **21**, 186 (1949) ;
E. DARMOIS. — *L'électron*, Paris (1947) ;

(10) J. J. THOMSON. — *Elements of the mathematical theory of electricity and magnetism*, 4e ed., Cambridge (1909).

DISCUSSION

M. Haïssinsky. — Je pense que nous devons féliciter M. Piontelli sur le grand effort qu'il déploie depuis quelques années afin de clarifier et de définir rigoureusement les notions et les grandeurs fondamentales en électrochimie. Afin que cet effort soit profitable au maximum aux autres, il serait souhaitable que les traitements de ces problèmes soient aussi près que possible de l'expérience et exprimés dans un langage accessible à l'électrochimiste moyen tout en reconnaissant qu'un certain caractère formel leur est inévitablement inhérent.

En relation avec cette communication, je voudrais demander à M. Piontelli si son affirmation sur la non-intervention du travail d'extraction électronique dans les potentiels mesurés ou calculés à *l'équilibre* concerne seulement les systèmes d'oxydo-réduction homogènes (en solution) ou s'étend aussi aux électrodes métal-solution.

Je pense, d'autre part, que M. Piontelli partage mon avis que dans les échanges électroniques entre une électrode et les ions d'une solution, on doit considérer non seulement les soi-disant « potentialbestimmende Ionen », mais aussi éventuellement les ions étrangers. Cette façon de voir peut contribuer à comprendre l'origine de la semi-réversibilité de certains potentiels dont nous ont parlé MM. Paris et Maurin et le comportement des systèmes tels que Fe^{++}/Fe^{+++} qui deviennent, selon les expériences de Mlle Bézier, semi-réversibles avec la dilution.

M. Piontelli. — Pour ce qui concerne la première des questions posées par M. Haïssinsky, pour les cas d'oxydo-réduction il est démontré, par la voie thermodynamique, le fait résumé par la (2), c'est-à-dire que $\mu_\theta^{[M]}$ n'entre pas dans l'expression de $\mathcal{E}_g$ (c'est-à-dire de la tension *idéale*). J'insiste d'ailleurs sur le fait que les propriétés du métal M (y compris la contribution de $\mu_\theta^{[M]}$) peuvent contribuer à définir les valeurs de i_c (courant d'échange à l'équilibre) et donc les valeurs de $\mathcal{E}_A, \mathcal{E}_i$ et en général le comportement *cinétique* du système. Comme j'ai discuté dans (A_6), les raisonnements concernant les tensions de contact conduisent bien facilement à des erreurs qu'on trouve aussi dans des théories classiques. C'est pourquoi je trouve nécessaire de développer en détail aussi le côté formel de ces problèmes. Le cas des électrodes M-M^+ est traité dans (A_4) et (A_5).

Pour ce qui concerne la deuxième question, je crois bon d'avoir recours à la figure 2. A l'état d'abandon, si l'électrode n'est pas « simple » (dans le sens de E. Lange), les valeurs de $\mathcal{E}_A$ peuvent se trouver influencées ou même déterminées par l'intervention de processus « parasites » (fonctionnement de l'électrode comme électrode à hydrogène, oxygène, à oxyde) ou « locaux ».

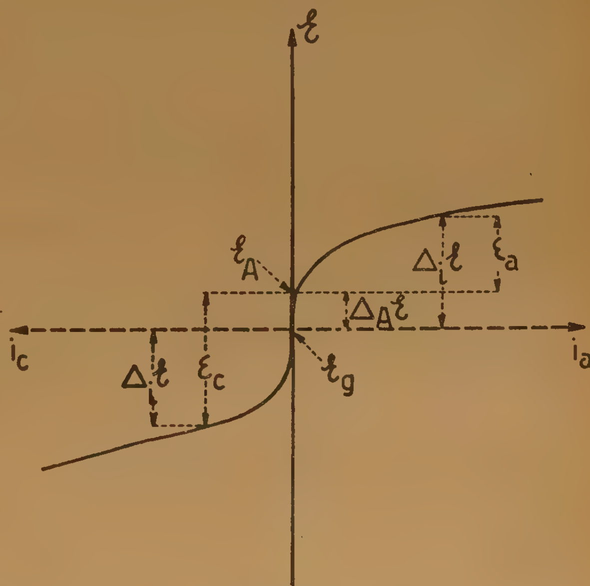


Fig. 2.

SUR LA SURTENSION D'HYDROGÈNE

par Geneviève SUTRA

Je vais essayer de donner un nouveau mécanisme de la surtension, l'appliquer aux deux surtensions : minimum et à densité de courant importante, retrouver la loi logarithmique et faire quelques calculs qui montrent que cette théorie est en accord avec les faits expérimentaux.

L'hydrogène qui se dégage à la cathode du voltamètre provenant de la décharge des ions hydrogène, il me semble nécessaire d'avoir une idée de la nature de ces ions. D'après mes travaux antérieurs, il s'agit non pas de (H_3O), mais du proton sec encagé dans des molécules d'eau. Voici très succinctement les raisons de cette hypothèse : 1) l'ion H possède dans sa cage de molécules d'eau un chemin moyen λ. En appliquant au proton la théorie de DRUDE-LORENTZ, on peut calculer λ en fonction de la conductibilité, on trouve $\lambda = 2{,}10^{-9}$ cm, résultat tout à fait en accord avec les λ trouvés en supposant le proton encagé entre quatre molécules d'eau au contact et en tenant compte de la déformation ; 2) la chaleur d'hydratation de l'ion H^+ est celle de modification de la structure de l'eau autour du proton ; 3) cette conception explique l'absence de l'effet RAMAN de l'ion présumé $(H_3O)^+$.

coulombs : cm^2 pour dv = 1 volt. En admettant des potentiels cathodiques de cet ordre, un calcul simple montre que la distance moyenne des ions H^+ sur la cathode est 16 A, soit plus de cinq diamètres de la molécule d'eau. Les ions sont donc très peu serrés, la couche d'électricité a une densité très variable et, de ce fait, la notion de capacité de la couche présente quelques difficultés.

La distance d'un ion à son image étant d'environ 4 A, il existe entre les deux un champ important de l'ordre de 10^{+8} volts cm ; champ qui, d'après nos théories, va tirer le proton à l'intérieur du métal, au lieu d'extraire à froid (selon LILIENFELD) des électrons de la cathode, les résultats de cette hypothèse étant en désaccord avec les résultats de la surtension. En effet, la théorie de l'effet de champ montre que le passage de l'électron en tunnel est d'autant plus facile que le travail de sortie du métal est plus faible. Le mercure (4,5 volts) devrait avoir une surtension inférieure au platine (6,3 volts) ; c'est le contraire.

Je donne au tableau I une liste des surtensions d'après THIEL et des travaux de sortie d'après REIMAN, il n'y a aucun parallélisme entre les η qui croissent régulièrement et les χ.

TABLEAU I

	Pt	Au	AG	Ni	W	Mo	Sn	C (graph.)	Ta	Hg
η	0	0,017	0,97	0,137	0,157	0,168	0,19	0,335	0,39	0,57
χ	6,28	4,90	4,74	5,02	4,54	4,15	4,33	4,0	4,12	4,52

Nous laisserons de côté tous les travaux précédents sur la surtension, les auteurs ont en général distingué deux surtensions : minimum et à densité de courant importante. On admet généralement que les ions $(H_3O)^+$ produisent de l'hydrogène gazeux à l'extérieur du métal. Je vais au contraire imaginer un mécanisme de la surtension dans lequel : 1) les ions s'adsorbent à la surface de la cathode ; 2) l'hydrogène se forme à l'intérieur du métal.

Les ions s'adsorbent sur la cathode avec un certain nombre de molécules d'eau. BOWDEN et RIDEAL (1928) ont mesuré directement pour une cathode de mercure, la charge dq correspondant à une variation dv du potentiel cathodique, en moyenne c'est 6 micro-

J'admets donc que la formation de H_2 a lieu *par pénétration du proton dans la cathode* (un proton et un électron du métal = un atome H) ; le dégagement du gaz a lieu quand le métal est saturé.

Surtension à courant nul..

C'est celle que les auteurs appellent aussi surtension minimum. D'après la définition de la surtension, c'est la différence de potentiel métal-platine platiné plongeant dans la même solution. Quand on ne demande pas de courant à l'électrode, on peut admettre que les échanges sont réversibles ; on peut donc écrire $\eta_0 = \frac{RT}{\mathcal{F}} \log \frac{[H^+]_0 P_0 t}{[H^+]_0^M}$ où $[H^+]_0$

est la concentration dans le métal ou, en supposant une dissociation totale de l'hydrogène dissous en protons et électrons $\frac{RT}{\mathcal{F}} \log \frac{Spt}{Sm}$ où s est la solubilité. Quand on passe du platine au mercure, s diminue beaucoup, η croit en valeur absolue. De même quand la pression varie, s varie comme p 1/2, pour les deux électrodes ; dans la différence, p disparaît ; résultat conforme aux mesures de BIRCHER et HARKINS. Il résulte de ce qui précède que la surtension minimum n'est pas une surtension, mais la différence de potentiel entre deux électrodes chargées différemment en hydrogène et qui plongent dans le même électrolyte.

On peut esquisser une théorie du coefficient de température de la surtension minimum. FOWLER et GUGGENHEIM ont fait la théorie de la solubilité de l'hydrogène dans les mauvais solvants, on trouve :

$$s = \left(\frac{m_H^3}{16\pi\, I^2 h^2 kT}\right)^{1/4} p^{1/2} \exp. \left(\frac{-W_H + X_{d/2}}{RT}\right)$$

où m est la masse du proton ; I est le moment d'inertie de la molécule H_2 ; h est la constante de PLANCK, k est la constante de BOLZMANN, p est la pression, W_H est une énergie potentielle caractéristique du métal et χ_d la chaleur de dissociation de la molécule H_2 en deux atomes. Si on compare deux métaux M et M' on a $\eta_M - \eta_M' = \frac{RT}{\mathcal{F}} \log \frac{S_M'}{S_M}$; on vérifie donc de suite que, à la même température et à la même pression, on a $\log \frac{S_M'}{S_M} = \frac{W_H - W_H'}{RT}$ soit $\eta_M - \eta_M' = \frac{W_H - W_H'}{\mathcal{F}}$. Dans ces conditions $\frac{d\eta_M}{d_T} = \frac{d\eta_M}{d_T}$. C'est le résultat expérimental de BIRCHER et HARKINS (1923).

Surtension à courant variable.

Quand on fait passer dans la cathode des courants de plus en plus importants, le garnissage de la couche adsorbée augmente ; le passage des ions H^+ à travers la couche adsorbée devient de plus en plus difficile (répulsion). J'applique la théorie de la vitesse de réaction en prenant comme état initial le proton en solution et comme « complexe intermédiaire critique » le proton dans le métal ; dans la formule $i = \frac{kT}{h} e\, [C_i] \exp\left(-\frac{\Delta F}{RT}\right)$ qui suppose négligeable la réaction inversé, calculons ΔF. ΔF est la variation d'énergie libre entre l'état initial (proton encagé dans la solution) et l'état intermédiaire excité (proton dans le métal). Si V est le potentiel de l'électrode par rapport à la solution, le travail électrique fourni est $|V|\,\mathcal{F}$. L'ion se fixe d'abord dans la couche d'adsorption, avec dégagement d'énergie $W_o - W_{(\theta)}$. θ étant la fraction des sites possibles actuellement garnis ; $W_{(\theta)}$ est une énergie d'interaction entre l'ion qui se présente et ceux déjà fixés. Puis le proton échappe à sa cage, mettant en jeu l'énergie d'hydratation H ; enfin il pénétre dans le métal dégageant une énergie d'entrée P. La variation d'énergie libre entre les deux états est donc $\Delta F = (V)\, F - W_o + W_{(\theta)} + H - P$. D'après la façon même dont on mesure η pour une solution donnée, sa valeur absolue est $V - V_o$, donc $|V| = -\eta - V_o$ et $\Delta F = (-\eta - V_o)\, F - W_o + W_{(\theta)} + H - P$ on tire

$$i = \frac{kT}{h} e \exp\left(\frac{(\eta + V_o)\, F + W_o - W_{(\theta)} - H + P}{RT}\right) [C_i].$$

$[C_i]$ étant l'activité de la substance réagissante ici l'ion H^+ dans la solution ; d'où $[C_i] = A\,[H^+]$. On retrouve bien la formule logarithmique, dans laquelle on peut calculer i_o. Celui-ci s'obtient en extrapolant la courbe de TAFEL pour $\eta = 0$, en supposant que la formule trouvée pour les fortes surtensions s'applique aussi pour les faibles. Nous pouvons sans difficulté faire $\eta = 0$; nous obtenons ainsi, en appelant θ_o le garnissage correspondant

$$i_o = A\,[H^+]_o \frac{kT}{h} e \exp.\left(\frac{W_o + P - W_{(\theta_o)} - H}{RT}\right)$$

W_o dépend du métal, $W_{(\theta_o)}$ également, P aussi probablement ; on posera : $W_o + P - W_{(\theta_o)} = Q_M$, H doit être indépendant du métal, la constitution de l'ion restant la même pour tous les métaux. On a ainsi finalement : $i_o = B \frac{kT}{h} e \exp.\left(\frac{Q_M - H}{RT}\right)$ avec $B = A\,[H^+]_o$. On voit d'abord que i_o *ne dépend pas de* $[H^+]$, *résultat essentiel.*

BOWDEN et AGAR (1938) ont déterminé la chaleur d'activation de i_o ; en écrivant $i_o = C \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$, Q est donné dans le tableau pour quelques métaux. Notre formule s'écrit finalement $i_o = B \exp.\left(\frac{Q_M - H}{RT}\right) = C \cdot 10^6 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$; (C ne dépend pas du métal ; Q varie avec le métal). Les valeurs de C sont indiquées dans le tableau II (T = 300° K, $\frac{kTe}{h} = 10^{-6}$, e en coulombs).

TABLEAU II

Métal	Solution	i_0 (exp.)	Q (B et A)	C (calc.)
Hg	So^4H_2, 0,2 N	6.10^{-12}	18.000	6.10^7
»	NaOH »	7.10^{-9}	8.650	$1,2\ 10^4$
Pd	So^4H_2, 0,2 N	2.10^{-5}	9.000	6.10^7
»	NaOH »	1.10^{-5}	10.000	$1,7\ 10^8$
Pt poli	So^4H_2, 0,2 N	1,4 à $6,10^{-6}$	9.500 à 10.500	$1,4\ 10^7$ à $2.9\ 10^8$
»	NaOH »	0,1 à $2,10^{-6}$	6.000 à 7.000	$0,2\ 10^4$ à 10^6

Pratiquement la valeur de C est la même pour les trois métaux en solution acide malgré les grosses variations de i_0. Elle est aussi la même pour Pd en solution basique. Pour Hg, on retrouve les difficultés signalées dans le mémoire de BOCHRIS et WATSON.

Quand tous les emplacements sont garnis, $W_{(\theta)}$ a sa valeur maximum constante ; il en résulte que

$$\log i = \frac{\eta\mathcal{F}}{RT} + C^{te}, \quad \text{ou } \eta = \frac{RT}{\mathcal{F}} \log i + C^{te} \text{ c'est}$$

la formule de TAFEL avec b = 0,06 ; c'est la limite de la courbe de GLASSTONE. Dans quelles conditions trouve-t-on une valeur de b constante et en particulier celle de TAFEL ? D'après les mesures de BOWDEN et RIDEAL, on doit avoir une relation linéaire entre V et la charge, donc entre η et θ ; soit $\theta = K\ \eta + k'$.

On a donc $\frac{d\theta}{d\eta} = K$ et, d'après les équations précédentes $\frac{1}{b} = \frac{di}{2{,}3\ id\eta} = \frac{\mathcal{F} - K\ w'_{(\theta)}}{2{,}3\ RT}$. Si b est constant, cela prouve que $W'_\theta = c^{te}$ ou $W = w\theta + C^{te}$. La théorie de l'adsorption de particules avec interaction a été faite par divers auteurs, en particulier par WANG. Il s'agit toutefois de particules non chargées ; on trouve précisément des cas où $W = w\theta$, mais toujours avec interaction très faible. Pour que b, constant soit égal à celui de TAFEL, on doit

avoir $b = \frac{4{,}6\ RT}{\mathcal{F}}$ ce qui exige $Kw = \frac{\mathcal{F}}{2}$. On peut

montrer que, pour la distance donnée plus haut entre ions H adsorbés, la valeur de Kw redonne à peu près b = 0,12 ; cette valeur particulière tiendrait donc à l'espacement des ions sur la cathode. Le résultat concernant b a été acquis en supposant W_0 constant quand θ varie ; pour les métaux solides, il est probable que W_0 diminue quand θ augmente ; on voit de suite que b peut ainsi devenir très supérieur à 0,12. Sa limite théorique, pour un garnissage complet, est 0,06.

DISCUSSION

Professeur Darmois. — Mlle Sutra a posé pour l'activité de H^+ en solution (G) = $A(H^+)$, où (H^+) est la concentration en ions H^+ dans la solution. Elle écrit aussi, pour le potentiel de l'électrode de platine

$$(1)\ V^o = \frac{RT}{\mathcal{F}} \log \frac{[H^+]_o}{[H^+]}$$

où $[H^{+o}]$ est une constante relative au platine.

(1) s'écrit $$V^o = \frac{RT}{\mathcal{F}} \log \frac{A[H^+]_o}{[G]}$$

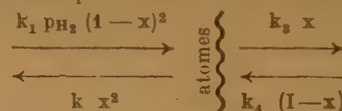
Dans une solution où (G) = 1, par définition

$$E_H = 0,\ V_{o1} = \frac{RT}{\mathcal{F}} \log \left\{A[H^+]_o\right\}$$

serait ainsi la *constante de l'électrode d'hydrogène.*

Avec $A(H+)_o = 6.10^7$ résultant des calculs de Mlle Sutra pour Hg, Pd, Pt, on trouve $V_{o1} = 0{,}47$. Théoriquement, cette valeur devrait être calculable si on connaissait les différentes quantités Wo, H, P, etc. de la théorie.

Professeur Audubert. — La théorie de Mlle Sutra représente certainement un des aspects les plus satisfaisants du mécanisme de la surtension de l'hydrogène, mais il est possible que le mécanisme de la décharge puisse être plus complexe encore. C'est ainsi qu'en tenant compte de la désorption des atomes en molécules l'équilibre stationnaire expérimentalement observé peut être représenté par :



on montre facilement que le coefficient de Tafel varie avec la densité du courant ; ce qui montre qu'il peut y avoir décharge par « adsorption » et directement.

Professeur Wynne-Jones. — Si l'ion hydrogène est un proton libre dans une cage de molécules d'eau, pourquoi cet ion n'existe-t-il pas dans la même forme dans les solutions d'ammoniaque. De même, comment peut-on expliquer le fait que l'ion hydrogène n'existe pas dans le solvant nitrobenzène, malgré sa constante diélectrique élevée.

Professeur Audubert. — Plusieurs théories ont été proposées pour rendre compte de la mobilité exceptionnelle des ions H^+ dont la plus désuisante était certainement celle de Hückel qui imaginait une vie moyenne à l'ion hydrogène hydraté considéré dans un état métastable. Mais cette théorie rend compte des faits expérimentaux à la faveur d'hypothèses arbitraires. La théorie de Mlle Sutra ne satisfait aux exigences expérimentales qu'en considérant les ions H^+ comme des protons. Le point

essentiel de cette conception est de considérer le proton comme en « liberté » dans une cage formée par les molécules d'eau collées les unes contre les autres. Enfin, on peut se demander si les deux points de vue ne seraient pas conciliables en envisageant le temps de séjour du proton dans sa cage.

M. Magat. — En ce qui concerne le problème de la dissociation des électrolytes et du rôle de la constante diélectrique du milieu, je crois qu'il n'y a pas grand chose à changer au mémoire de M. Marcel Brillouin qui date de 1906 (*Ann. Physique*, 7, 303, 1906).

D'autre part, je voudrais profiter de l'occasion pour préciser ce que l'on peut et ce que l'on ne peut pas conclure de notre travail avec M. Guéron et Mlle Ochs qui a été mentionné dans la discussion. Nous avions examiné les spectres Raman des solutions aqueuses de HCl dans un très vaste domaine de concentrations et nous n'avions trouvé aucune bande attribuable à l'ion H_3O^+. La seule conclusion que l'on puisse en tirer, c'est qu'un tel ion, s'il existe, a une durée de vie inférieure à 10-100 fois la durée de sa vibration, c'est-à-dire inférieure à 10^{-12} sec.

En d'autres termes, un tel ion se comporterait comme un « complexe activé » : à chaque vibration, ou presque, un ion H^+ quitterait la molécule d'eau à laquelle il était attaché pour former une « liaison » aussi éphémère avec une molécule voisine. Je dis « un » ion H^+, parce qu'il est impossible de conclure de notre observation si dans l'ion H_3O^+, les trois hydrogènes sont équivalents (les électrons ont le temps nécessaire pour se redistribuer, ce temps étant de l'ordre de 10^{-16} -10^{-18} sec, ou s'il s'agit d'un même proton, la liaison de ce proton avec la molécule d'eau étant de nature purement électrostatique. Cette dernière hypothèse paraît plus probable, car on n'a pas encore mis en évidence la vibration de l'ion H_3O^+ dans les cristaux de l'acide perchlorique monohydraté, où H^+ peut difficilement passer d'une molécule d'eau à une autre. Mais il est toujours délicat de tirer des conclusions de résultats négatifs ou de l'absence d'indication.

Quand on fait intervenir l'ion H_3O^+ pour expliquer un phénomène quelconque, disons un phénomène cinétique, il importe de savoir quelle est « l'échelle de temps ». S'il suffit que l'ion en question ait une durée de vie inférieure à 10^{-12} sec, il n'existe, tant que je sache, aucune donnée expérimentale qui s'y oppose. Il n'en est évidemment plus de même si la durée de vie de l'ion H_3O^+ doit être plus grande.

Cette question de « durée de vie » de complexes en phase liquide qui commence seulement à se poser, va, probablement d'ailleurs, prendre de plus en plus d'importance et permettre, il faut l'espérer, de comprendre et de concilier des résultats et des théories apparemment contradictoires.

Il ne faut pas évidemment interpréter ce qui vient d'être dit, comme une confirmation de l'existence de l'ion H_3O^+ de très courte durée de vie. Nos résultats expérimentaux ne sont nullement contraires à la conception de M. Darmois et de Mlle Sutra que le proton est « solvaté » en solution aqueuse de la même manière que les autres cations. Mais ils n'excluent pas non plus la possibilité qu'à l'intérieur de la « cage » très grande par rapport au diamètre de l'ion H^+, celui-ci ne reste pas au milieu, mais se rapproche alternativement de l'une ou de l'autre des molécules d'eau, à peu près à la manière des ions Ca^{++} et Ba^{++} dans les titanates.

THE MECHANISM OF HYDROGEN EVOLUTION AT A MERCURY CATHODE IN ALKALINE SOLUTION

by J. O'M. BOCKRIS and R. G. H. WATSON

SUMMARY

Measurements in aqueous hydroxide solutions at a mercury cathode are recorded of the current efficiency of hydrogen evolution; the conditions necessary to obtain reproducible results for TAFEL lines; the effect of variation of alkali metal cation, temperature, pH and concentration of alkali hydroxide. The hydrogen overpotential at amalgam cathodes in acid solutions and the steady potentials set up by amalgam electrodes in alkaline solutions are reported. Values of the capacity of the electrical double layer in solutions of KOH of varying concentration are also recorded.

It is shown that previous work has been in error, probably due to presence of impurities in the electrolyte. The results for the efficiency of hydrogen evolution show that a true hydrogen overpotential is observed, though the alkali metal cation is shown to be an essential intermediate in the mechanism of the hydrogen evolution. The value of the capacity of the double layer in alkaline solutions is close to that in acid solutions.

The mechanism of the hydrogen evolution is shown to be the rapid deposition of alkali metal atoms which react irreversibly with water molecules to produce hydrogen and alkali metal hydroxide. The values of pH effect, salt effect and the slope of the TAFEL line calculated from the theoretical treatment are in good agreement with the experimental results. Observed variation of i_0 with the nature of the metal cation in solution is in qualitative agreement with theory developed.

Introduction.

The following reactions are possible for the evolution of hydrogen at a mercury cathode in an aqueous solution of a metal hydroxide, $M(OH)_z$.

1. (a) $H_3O^+ + \varepsilon \rightarrow H\ldots\ldots\ldots Hg + H_2O$
   (b) $Hg\ldots H + H\ldots. Hg \rightarrow H_2$ or (b') $Hg\ldots H + H_3O^+ + \varepsilon \rightarrow H_2\ldots$

2. (a) $H_2O + \varepsilon \rightarrow H\ldots. Hg + OH^-$
   (b) $Hg\ldots H + H\ldots Hg \rightarrow H_2$ or (b') $Hg\ldots H + H_2O + \varepsilon \rightarrow H_2 + OH^-$

3. (a) $M^{z+} + z\varepsilon \rightarrow M_{Hg}$
   (b) $M_{Hg} + zH_2O \rightarrow M^{z+} + zH + zOH^-$
   (c) $Hg\ldots H + H\ldots Hg \rightarrow H_2$ or (c') $Hg\ldots H + H_2O + \varepsilon \rightarrow H_2 + OH^-$

Of these possibilities that involving hydrogen ions (1) is unlikely since the concentration of hydrogen ions in a plane in the solution parallel to the cathode in alkaline solutions is very low (approx. 1 per cm^2) and it remains primarily to distinguish between (2) and (3). Mechanism (2) will be independent of the nature of the metal cation present in solution used, while deposition by mechanism (3) will be markedly dependent in potential-current relationship on the alkali metal used, especially with respect to the valency of the latter.

In order to discover which of these mechanisms is operative it is necessary to investigate the following factors:

(1) The conditions under which reproducible η — log c.d. curves can be obtained, so that vitiating factors such as traces of impurities can be avoided.

(2) Using these conditions:

(a) The amount of hydrogen deposited per unit of current passed.

(b) The effect of change of metal cation on the value of the constants in the TAFEL equation.

(c) The behaviour of alkali metal amalgam cathodes in acid and alkaline solutions.

(d) The effect of variation of temperature, pH and cation concentration (salt effect) on the constants of the TAFEL equation.

Previous work has been limited to (2) (d). KENYON [2] measured TAFEL lines at temperatures of 12° C and 25° C in N/5 NaOH solution. A simple cell for use with small volumes of electrolyte was used and the solution prepared by dissolution of pure sodium in water. This solution was further purified by pre-electrolysis onto the test electrode. Owing to the experimental difficulties of working at very low c.d.'s a range of c. d. of 10^{-7}-10^{-5} a/cm^2 was employed. KENYON found that the value of b in the TAFEL equation $\eta = a - b \log i$ was 0.24; on this basis he suggested that there is a change of mechanism of hydrogen deposition from that in acid solutions, where b = 0.116.

AGAR and LLOPIS [4] obtained similar results to those of KENYON for the TAFEL line using a technique in which the alkaline solution was prepared by reac-

ting a sodium amalgam with water (cf. Lukowzew et al [5]). Pre-electrolytic purification was not applied although a more advanced cell was used ; the c.d. range was 10^{-6}-10^{-4} a/cm².

In the present paper a report is given of the extent to which an examination of the problem along the lines proposed has been successful.

Experimental.

The experimental technique followed the principles employed in recent work on hydrogen overpotential [6]. The alkaline solutions were prepared by reacting hydrogen saturated conductance water with a suitable amalgam in an all-glass apparatus filled with hydrogen. The solution was transferred to the electrolytic cell under hydrogen pressure. Amalgams were prepared by electrolysis of a saturated solution of the alkali metal carbonate (K, Na), sulphate (Li), or chloride (Ba) in equilibrium water, and washed thoroughly with equilibrium water before being transferred to the reaction vessel. Amalgams for use as cathodes in the electrolytic cell (fig. 1) were diluted as necessary with pure mercury

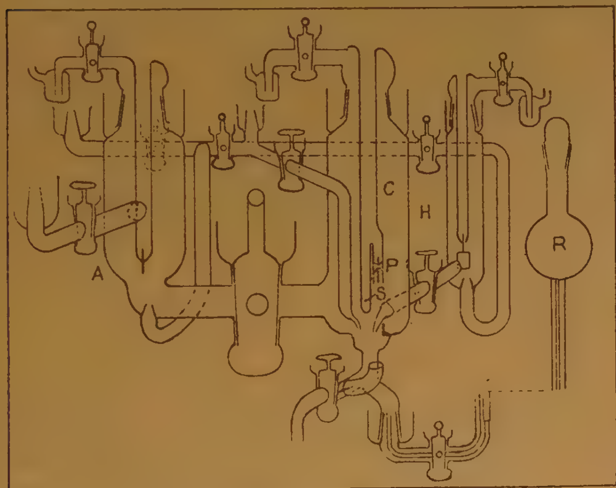


Fig. 1. *A typical electrolytic cell.*

A = Anode compartment, C = cathode compartment.
H = Hydrogen electrode compartment, S = thermocouple sheath.
L = Luggin capillary, P = Conductivity electrodes.
R = Mercury Reservoir.

in an all-glass apparatus attached to the cell. A graduated mixing bulb allowed control of the final dilution to within 5 % of the desired value. The concentration of the alkali in the stock amalgam was determined volumetrically [7].

After preparation, the electrolyte was further purified by pre-electrolysis in the electrolytic cell. The effect of variation of this purification is shown in figure 2. On further purification after the stage shown in (3) no change was apparent in the results obtained ; hence this degree of purification was accepted as satisfactory. (The results of Kenyon [2] and Agar and Llopis [4] could not be reproduced but it is important to note that the values obtained for stage (1) resemble those obtained by these workers.)

The cathode potential was measured against a hydrogen electrode in the same solution using a Luggin capillary. To obtain reproducible results it was necessary to allow the potential to rise to a steady value at each c.d. used, as previous workers have shown. For a tenfold increase in c. d. 2-3 hours were required to re-establish a steady state. It was found that a time of 10-20 hours was required to reach a steady state at 10^{-3} a/cm², and measurements at this c.d. were therefore made on few occasions. Owing to the formation of dilute amalgams the c.d. range of 10^{-6}-10^{-4} a/cm² could be traversed only in an ascending direction, as on lowing the c.d. a slowly falling potential was maintained by the amalgam electrode formed. During the measurements, hydrogen was bubbled over the cathode pool in order to decrease concentration gradients in the solution.

The volume of hydrogen deposited was measured by observing the increase in the volume of the gas

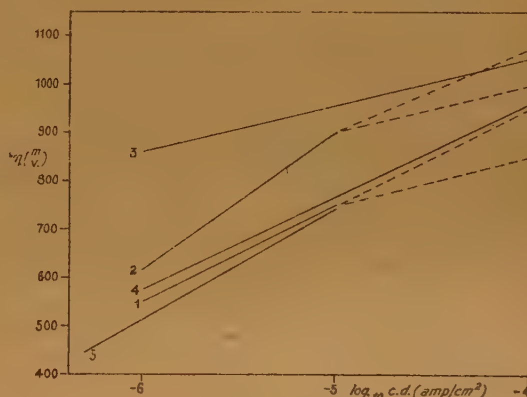


Fig. 2. *Variation of overpotential with c. d. under differing conditions of purity* (0.2 N NaOH).

1. Bockris and Watson : Pre-electrolysis at 10^{-6} a/cm² for 20 hrs.
2. Bockris and Watson : Pre-electrolysis at 10^{-5} for 20 hrs.
3. Bockris and Watson : Pre-electrolysis at 10^{-4} for 20 hrs.
4. Agar and Llopis : no pre-electrolysis.
5. Kenyon : Pre-electrolysis at low c. d. for some days.

Broken lines indicate variation of results.

over the solution in the cell (x) by a constant pressure manometer device (fig. 3). A compensating device (BC) enabled the elimination of the effect of small temperature changes during the course of measurements, and the manometers were filled with a hydrogen saturated solution of the same composition as that in the cell, to eliminate solubility effects and the transfer of solvent in the vapour phase. The displacement of the liquid in (A) was observed with a cathetometer, the accuracy of measurement corresponding to a volume of less than 0.005 cc. By using a cell with a large cathode pool (50 cm²) a measurable amount of hydrogen was evolved at medium values of c.d. (10^{-4}-10^{-3} a/cm²).

In the investigation of the temperature coefficient of the TAFEL constants an air thermostat [1] was

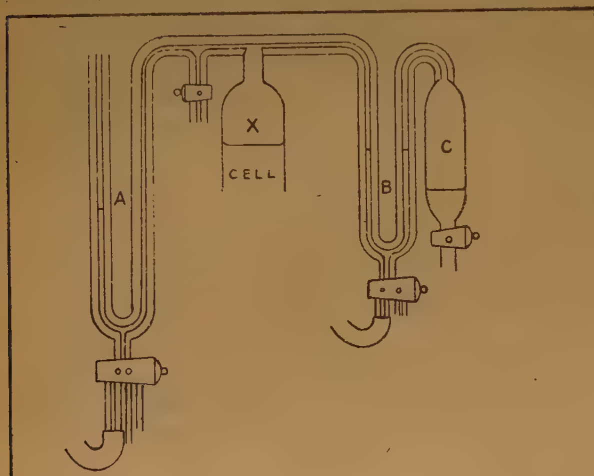


Fig. 3. *Apparatus for measurement of hydrogen evolution.*

used to obtain temperatures from 10° → 40° C ± 1° C. The long time (8-10 hrs) required to obtain the TAFEL line necessitated measurements over a period of 2-4 days. To eliminate effects due to prolonged pre-electrolysis the order of temperature selection was varied. The temperature was measured by a copper-constantan thermocouple in a glass sheath immersed in the solution immediately over the cathode.

In the study of the effect of variation of concentration of KOH (0.2 N to 0.002N) etc. on the TAFEL line the concentration of the solutions was determined conductometrically. Barium chloride solution was prepared by dissolving recrystallised A.R. $BaCl_2$, $2H_2O$ in hydrogen saturated conductance water in an all-glass apparatus and diluting this to the required concentration with conductance water. The solution was pre-electrolysed at a platinum cathode at 10^{-3} a/cm² for 10-20 hours before being transferred to the electrolytic cell under hydrogen pressure. Potassium chloride solution was prepared by dissolving in hydrogen saturated conductance water recrystallised A.R.KCl which had been heated at 500° C in a hydrogen atmosphere. The procedure was then identical with that for $BaCl_2$ solutions.

The capacity of the mercury solution interface in 0.1 N HCl and 0.1 N KOH was measured by a modification of the method of BORRISSOVA and PROSKURNIN [8] using a cathode ray oscillograph as an A.C. voltmeter. The A.C. potential drop across the double layer and across a standard condenser were compared for the same A.C. flowing, and the capacity of the double layer calculated.

From the results obtained on a larger mercury pool in 0.1 N KOH solution the surface area of a smaller pool was accurately determined and used for the measurement of the capacity in 0.02 and 0.002 N KOH solutions.

If the mercury solution interface is regarded as a double layer capacity C_e in series with a resistance R_e then the impedance of this system is $R_e + \frac{1}{j\omega C_e}$. If R is small then the impedance is purely capacitative and the potential drop across the double layer is inversely proportional to C_e. If however, R_e becomes larger, by making C_e small $\frac{1}{\omega C_e}$ is large compared with R_e and as a first approximation C_e is still inversely proportional to the potential drop across the double layer system. The use of a smaller pool thus allows a more accurate determination of C_e by this method in solutions of comparatively low conductance.

Results.

Measurement of hydrogen deposition.

By plotting the results of hydrogen volume measured against (current x time) the line obtained has a slope directly related to the current efficiency of hydrogen deposition (fig. 3). Comparison of the values obtained with the theoretical values shows a close agreement for cathodes which have been allowed to reach equilibrium. On fresh surfaces the slope was initially less than the calculated value (see discussion) but after 1-2 hours the volume evolved was within 10 % of the calculated value.

Behaviour of amalgam cathodes.

In acid solutions at high amalgam concentrations a constant value of the potential over the whole c.d. range studied was observed ; the value of this poten-

tial became more positive with increasing dilution of the amalgam, while the TAFEL line obtained in the c.d. region at more negative potentials than this

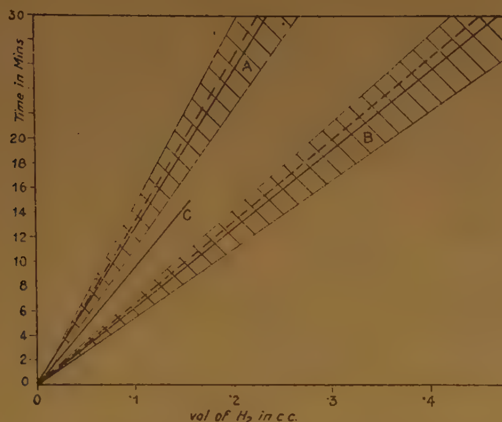


Fig. 4. Evolution of hydrogen related to current passed.

BROKEN lines indicate the calculated result.
FULL line indicates the average observed value.
SHADED area indicates spread of results about average line.

A = Current of 1 ma) on a surface at steady state.
B = Current of 2 ma) both 1 cm² and 50 cm² area.
C = Current of 2 ma on a freshly renewed surface 50 cm² area.

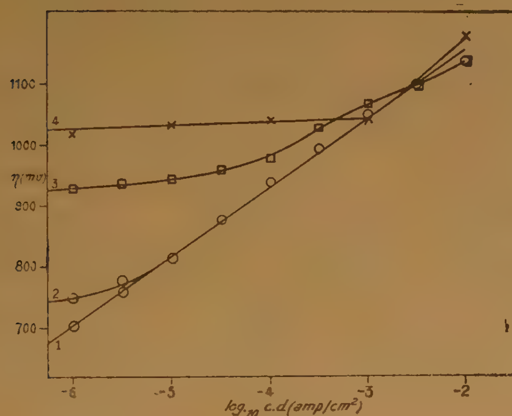


Fig. 5. Variation of overpotential with c. d. in $\frac{N}{100}$ HCl at mercury and sodium amalgam cathodes.

1. Pure mercury O.
2, 10^{-5} % Na in Hg ○.
3. 5 × 10^{-5} % Na in Hg □.
4. 2 × 10^{-5} % Na in Hg ×.
For 2 × 10^{-2} % Na in Hg potential ≈ 1.750 v.
For 2 × 10^{-3} % Na in Hg potential ≈ 1.660 v.

« dissolution potential » followed closely that for pure mercury (fig. 5). For the concentration of amalgam studied in alkaline solutions the dissolution potential observed was more negative than the highest overpotential in the c.d. range studied. The dissolution potentials observed for these amalgams are tabulated (table I). No change in potential was

TABLE I

Amalgam Concentration % K by Weight.	Solution.	« Dissolution Potential ».
0.3	0.1 N KOH	— 1.160
0.03	0.1 N KOH	1.070
0.3	0.02 N KOH	1.300
0.03	0.02 N KOH	1.230
0.3	0.002 N KOH	1.410
0.03	0.002 N KOH	1.330

observed when the cathode was polarised at 10^{-4} a/cm² or with zero current passing and the value of the dissolution potential observed did not change by more than 5 mv on running fresh amalgam into the cell.

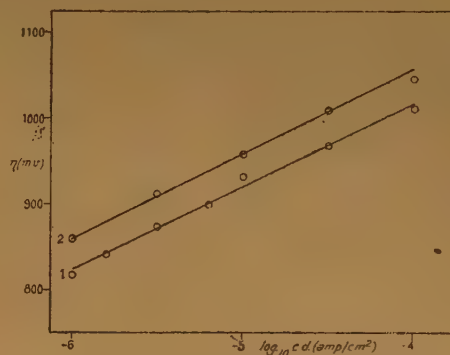


Fig. 6. Variation of overpotential with c. d. (sodium hydroxide)

1. For 0.2 N NaOH at 20° C.
2. For 0.1 N NaOH at 20° C.

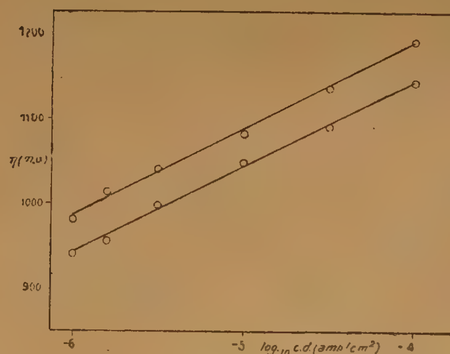


Fig. 7. Variation of overpotential with c. d. (Lithium hydroxide)

1. For 0.2 N LiOH at 20° C.
2. For 0.1 N LiOH at 20° C.

TABLE II. *Summary of Results for* TAFEL *Equation constants*

Solution.	η at 10^{-5} a/cm²	X mv	b_v	Y_v	$\log_{10} i_0$	Z	T	n	P
0.2N NaOH	0.920 v	30	0.097	0.02	—14.5	2.5	293° A	15	7
0.1N NaOH	0.957	30	0.10	0.01	—14.6	1.5	293° A	4	5
0.2N LiOH	1.045	30	0.10	0.015	—15.5	2.0	293° A	6	6
0.1N LiOH	1.088	30	0.102	0.02	—15.7	3.0	293° A	7	6
0.2N KOH	0.950	30	0.088	0.02	—15.8	3.0	293° A	11	8
0.1N KOH	0.965	30	0.093	0.02	—15.4	3.0	293° A	9	9
	0.990	30	0.075	0.01	—18.2	2.5	283° A	4	4
	0.985	30	0.075	0.01	—18.2	2.5	303° A	3	7
0.02N KOH	1.085	20	0.085	0.01	—17.8	2.0	283° A	3	8
	1.095	20	0.090	0.01	—17.3	1.5	293° A	6	7
	1.085	20	0.090	0.01	—17.1	1.5	303° A	4	7
0.002N KOH	1.192	10	0.098	0.01	—17.1	1.5	293° A	4	8
NKCl + 0.1N KOH	0.985	10	0.107	0.005	—14.2	0.5	293° A	2	8
NKCl + 0.02N KOH	1.032	20	0.114	0.01	—14.1	1.0	293° A	4	8
NKCl + 0.002N KOH	1.080	10	0.100	0.01	—15.8	1.0	293° A	3	8
0.02 N $Ba(OH)_2$	0.895	—	0.065	—	—18.8	—	293° A	1	6
0.01 N $Ba(OH)_2$	0.945	—	0.045	—	—26.0	—	293° A	1	8
0.1N $BaCl_2$ + 0.1N KOH	0.852	20	0.053	0.01	—21.0	4.0	293° A	5	9
0.1N $BaCl_2$ + 0.02N KOH	0.908	20	0.052	0.015	—22.5	7.5	293° A	4	10
0.1B $BaCl_2$ + 0.02N KOH	0.932	10	0.050	0.01	—23.6	5.0	293° A	3	9

	η at $10^{-3.0}$	η at $10^{-3.5}$
0.2N NaOH	1.10 v	1.154
0.2N KOH	1.095	1.145
0.2N LiOH	1.200	1.260

The Tafel line in alkaline solutions.

The TAFEL lines obtained are shown in figures 6, 7, 8, 9, 10 and 11, and the constants in the TAFEL equation are summarised in table 2. X is the maximum deviation of the results observed for η from their average value. Y is that for the results for b and Z that for the results for log i_0. n is the number of lines obtained in each case and p is the number of points defining the average line. Values of η at 10^{-3} a/cm² obtained are summarised at the foot of this table.

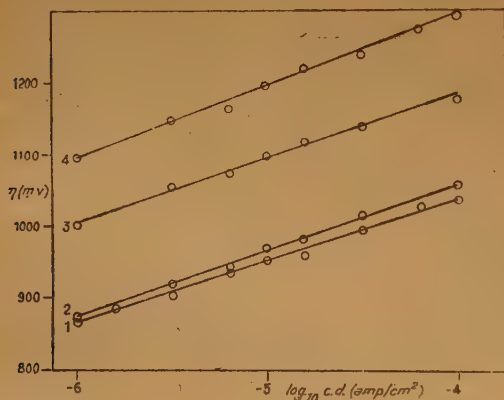


Fig. 8. *Variation of overpotential with c. d. at 20° C (potassium hydroxide).*
1. For 0.2 N KOH
2. For 0.1 N KOH
3. For 0.02 N KOH
4. For 0.002 N KOH.

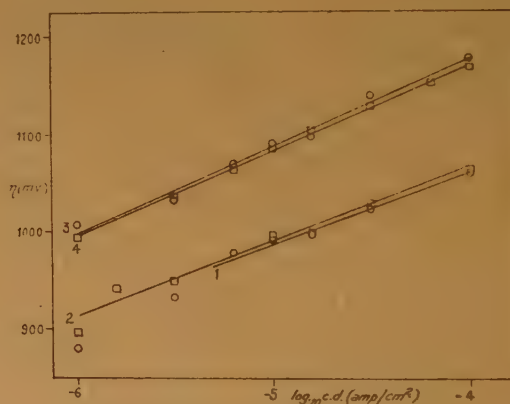


Fig. 9. *Temperature effect on* TAFEL *line.*
○ 1. 0.1 N KOH at 30° C.
□ 2. 0.1 N KOH at 10° C.
○ 3. 0.02 N KOH at 30° C.
□ 4. 0.02 N KOH at 10° C.

It is apparent that the absolute value of the overpotential depends to some extent on the nature of the alkali metal cation, and the slope of the TAFEL line depends very markedly on the valency of the cation.

For solutions of 0.1 N KOH and 0.02 N KOH at 10°C and 30°C the value of $\left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)_i$ over the overpotential range -1.0 to -1.2v is equal to less than ± 0.0005 v/°C (fig. 9). Thus an average value of ΔH_o^* of 17 k.cals is obtained from the expression :

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)_i = \frac{\alpha \eta F + \Delta H_o^*}{\alpha F T}.$$

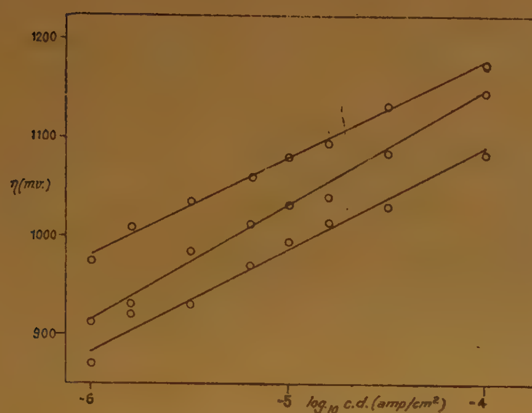


Fig. 10. *Effect of change in pH in presence of a neutral salt on the* TAFEL *line.*
1. 0.1 N KOH + N KCl.
2. 0.02 N KOH + N KCl.
3. 0.002 N KOH + N KCl.

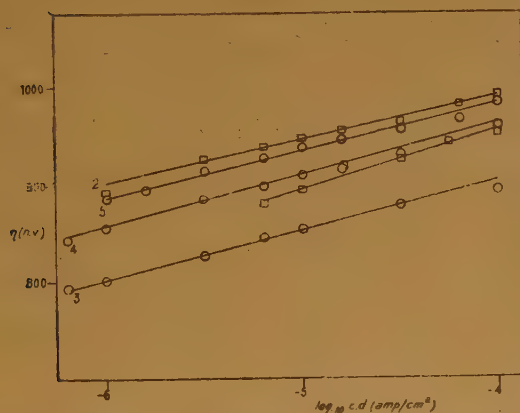


Fig. 11. *Variation of overpotential with c. d. at* 20° *C.*
1. 0.1 N Ba $(OH)_2$.
2. 0.01 N Ba $(OH)_2$.
3. 0.1 N $BaCl_2$ + 0.1 N KOH.
4. 0.1 N $BaCl_2$ + 0.02 N KOH.
5. 0.1 N $BaCl_2$ + 0.002 N KOH.

If the values of ln i_o obtained in 0.1 N KOH and 0.02 N KOH are plotted against $\frac{1}{T}$ no straight line can be drawn through the values for 0.1 N KOH, while for 0.02 N KOH the slope of the plot gives a value of $\Delta H_o^* = 12.7$ k.cals. The average value of ΔH_o^* finally obtained is 16 k.cals. No unambiguous variation of b with change of temperature from 10°C to 30°C was observed in the case of 0.1 N KOH solution, whereas the variation of b with temperature in 0.02 N KOH solution leads to the result that α is constant with change of T. This result has been used in the derivation of ΔH_o^* from the value of $\left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)_i$.

The values of η at 10^{-5} a/cm² are plotted against log [MOH] in fig. 12. The value of η becomes more negative with fall of alkaline hydroxide concentration and in the presence of an excess of neutral salt the value of $\frac{d\eta}{d \log [MOH]}$ is half (60 mv) the value in absence of salts (120 mv).

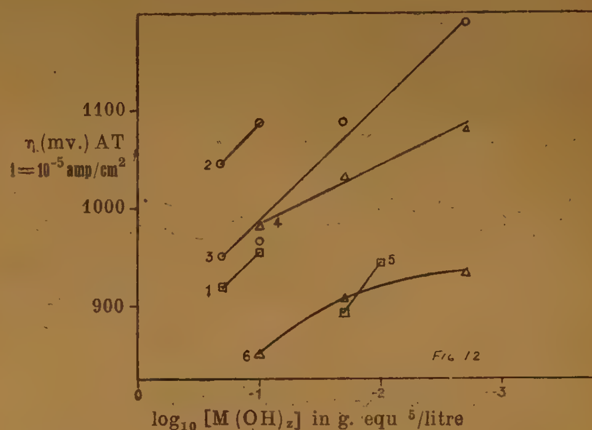


Fig. 12. *Variation of η at c. d. of* 10^{-5} *a/cm² with concentration of entities in solution at* 25° *C.*
1. NaOH □ 4. KOH + 1 N KCl △.
2. LiOH ○ 5. $Ba(OH)_2$ □.
3. KOH ○ 6. KOH + 0.1 N $BaCl_2$ △.

Capacity measurements.

The values of the capacity of the metal-solution interface for 0.1 N HCl, 0.1 N KOH, 0.02 N KOH and 0.002 N KOH are plotted against the cathode potential referred to a hydrogen electrode in the same solution, in figure 13. It is seen that the value of the capacity is approximately 15 μF ± 1 μF per cm² at the flat portion of the curves. This value for the differential capacity of the double layer at a large mercury cathode in 0.1 N aqueous HCl solution is in agreement with that obtained by GRAHAME [23] using an impedance bridge circuit in conjunction

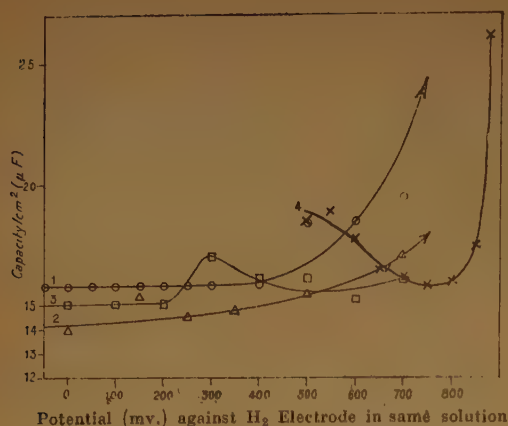


Fig. 13. *Variation of capacity of the double layer in aqueous solution with potential.*

1. 0.1 N KOH ○ 3. 0.002 N KOH □.
2. 0.02 N KOH △ 4. 0.1 N HCl. ×.

with a dropping mercury cathode, and with results obtained by PARSONS, POTTER and BOCKRIS [24] using a charging curve method, after a curvature correction of the surface area of the small mercury pool used had been applied. The results obtained for the capacity in alkaline solutions of varying concentration show little change from those in acid solution, and there appears to be no real variation of capacity with concentration. There thus seems to be no essential difference between the structure and dimensions of the double layer in acid and in alkaline solutions at a mercury cathode. This question is treated more fully by Miss OLDFIELD [25].

The rise in measured capacity at negative potentials is due to the passage of a large c.d. across the mercury solution interface and is inherent in the method of measurement.

Amalgam electrodes.

The values of the potential observed between an amalgam cathode and potassium hydroxide solution measured against a hydrogen electrode in the same solution agree well with those of previous workers [15], [20]. Thus for a 0.2 % K amalgam in N KOH solution LEWIS and KRAUS [15] observed a potential of —1.89 v against a normal hydrogen electrode, while the value observed in the present work for a 0.3 % K amalgam in N/10 KOH solution, extrapolated to N KOH was — 1.88 v.

The equilibrium concentration of potassium in an amalgam at a given potential must be calculated from the values for dilute amalgams [2], [3]. For normal potassium hydroxide solution, if it be assumed that the hydrogen overpotential observed at a certain c.d. is 1.0 volt then the amalgam formed at this potential will have a reversible potential of — 1.81 v against the normal hydrogen electrode, while for an amalgam containing 0.3% potassium by weight the potential established in N KOH solution is — 1.88 v against a normal hydrogen electrode. Thus as for the cell



Amalgam C_1 | K^+ 1 N | Amalgam C_2,

$$E = e_2 - e_1 = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_2}{C_1}$$

then $$-1.88 + 1.81 = -\frac{RT}{F} \ln \frac{C_1}{0.3}$$

and $C_1 = 0.02$ %. Thus the concentration of potassium in the amalgam formed at an overpotential of 1.0 v will be 0.02 % in N KOH solution. This concentration corresponds to a fraction of surface coverage by potassium atoms of 1/1,000, assuming that there is no specific adsorption of K in the surface.

If, however, the activity of potassium in an amalgam is calculated it is found to be very low. Thus for the cell



K_{Hg}	K^+	K
$a_{K_{Hg}}$	1N	,

the e.m.f. is given by,

$$E = \frac{-RT}{F} \ln \frac{a_K}{a_{K_{Hg}}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (\times)$$

where $E = e_{K/K^+} - e_{K_{Hg}/K^+}$.

For an amalgam containing 0.3 % K by weight, from equation (×) $a_{K_{Hg}} = 10^{-17}$ mol fraction, while the concentration is 10^{-2} mol fraction, representing an activity coefficient of 10^{-15}. Low values of the activity coefficient of alkali metals in dilute amalgams have been noted by BENT and HILDEBRAND [3] ($\gamma = 10^{-13}$). Explanations based on compound formation have been advanced but are by no means satisfactory [17], [21]. The precise theory for the non-ideal behaviour still requires amplification.

Measurements of the overpotential at sodium amalgam cathodes in acid solution showed that small amounts of amalgam had no effect on the TAFEL line obtained. More concentrated amalgams give rise to a constant dissolution potential.

DISCUSSION

The results obtained for the TAFEL line for the cathodic process at a mercury electrode in N/5 aqueous NaOH solution differ from those obtained by

TABLE III

Summary of Results obtained for Hydrogen Evolution from 0.2N. NaOH Solution at a Mercury Cathode

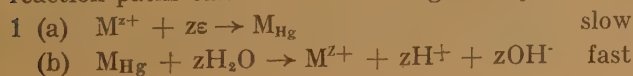
WORKER	η at 10^{-5} a/cm²	b(v)	$\log_{10} i_0$	T	ΔH_0*
KENYON	0.760 ± 0.015 v	0.245 v	—8.0	25° C	8.7 k. cal.
AGAR and LLOPIS	0.715 ± 0.025 v	0.244	—8.0	—	—
BOCKRIS and WATSON	0.920 ± 0.03 v	0.097	—14.5	20° C	16 k. cal.

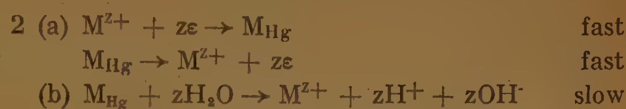
previous workers [2], [4], both in the value of 'b' and the overpotential at a given c. d. The results obtained by these workers are summarised with those of the present work in table III.

It has been observed [6], [9] that the presence of impurities tends to increase the slope of the TAFEL line. The similarity between the results of KENYON (obtained with pre-electrolysis onto the working cathode), of AGAR and LLOPIS (obtained with no pre-electrolysis) and those of the present work (obtained with little or no pre-electrolysis) (fig. 2) indicates that in the solutions concerned some trace impurities were still present. The line finally obtained by the present workers represented the point at which no further change occurred on increased pre-electrolysis. It is unlikely that at this stage any impurities which can affect the mechanism of the reaction are present, and it can be concluded that the differences between previous work and the present work are due to lack of complete purification in the former. No direct evidence is available to indicate the nature of the impurity present. Modern formulations of the kinetics of hydrogen deposition [10], [12] show that a TAFEL line of slope greater than 0.116 is improbable in the absence of impurities.

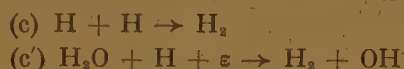
The results obtained for the evolution of hydrogen in the present work under conditions of greatest purity show that when a steady state is reached all the current passing at the cathode results in hydrogen evolution. The cathode potential measured against a hydrogen electrode in the same solution thus represents a true hydrogen overpotential.

The results for the constants of the TAFEL equations show two types of change with change of metal cation. The values for η at a given c.d. and for i_0 vary for the metals of the same valency while the values of b for these metals remain sensibly the same. On changing to a cation of different valency there is a marked change in the value of b, with corresponding change of the values of η at a given c.d. and of i_0. The metal therefore takes some part in the slow stage of the electrode process, and hence the possible reaction paths can be summarised generally :


1 (a) $M^{z+} + z\varepsilon \rightarrow M_{Hg}$ slow
(b) $M_{Hg} + zH_2O \rightarrow M^{z+} + zH^+ + zOH^-$ fast


2 (a) $M^{z+} + z\varepsilon \rightarrow M_{Hg}$ fast
$M_{Hg} \rightarrow M^{z+} + z\varepsilon$ fast
(b) $M_{Hg} + zH_2O \rightarrow M^{z+} + zH^+ + zOH^-$ slow

In both cases desorption of hydrogen may occur by either of


(c) $H + H \rightarrow H_2$
(c') $H_2O + H + \varepsilon \rightarrow H_2 + OH^-$

Other reaction schemes may be disregarded since their slow stage will not involve the metal cation or atom.

Reaction scheme (1a) involves the irreversible deposition of metal ions at a mercury cathode. RANDLES [13], however, has shown that for thallium the deposition process is fast, and HEYROVSKY [14] has shown that in the case of Li, Na, K and Tl the deposition at mercury is reversible. Further objection to this scheme lies in the difficulty of explaining the reversible potentials obtained for amalgam electrodes [7], [15] and the observed slow built-up of cathode potential with time. The concentration of potassium in a mercury cathode in N/10 KOH solution at an overpotential of -1.01 v was found to be 0.0004 % (by calculation from the rate of attainment of a steady state). The reversible potential of an amalgam of this composition in N/10 KOH measured against a hydrogen electrode in the same solution would be-0.990 v (calculated from results for reversible amalgam electrodes [7], [15]). Thus the deposition of K^+ at a mercury cathode when a steady state is reached occurs at a potential close to the reversible value [22].

It is thus unlikely that the deposition of alkali, or alkaline earth metal can be the slow stage in the deposition of hydrogen at a mercury cathode in alkaline solutions.

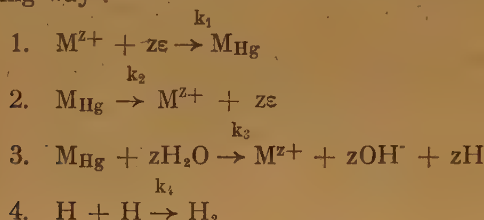
Reaction scheme (2) will give rise to behaviour qualitatively in agreement with that observed. The reaction (2a) will allow deposition of metal close to the reversible potential for the amalgam concerned as the latter increases in concentration, until a concentration is reached at which (2b) will go forward at the rate of the net cathodic current ; a steady concentration of metal in the mercury will then be

maintained. On lowering the net cathodic current reaction (2b) will continue to go forward at a rate determined by the concentration of metal in the mercury, and as the latter falls the cathode potential (corresponding to that of an amalgam electrode) will fall.

This agrees with the observed persistence of hydrogen evolution at a mercury cathode in alkaline solution when the current is interrupted.

On this basis if the current were interrupted at 10^{-4} a/cm² for a mercury cathode in N/10 KOH solution reaction (2b) would go forward at an initial rate of dissolution of $10^{-4}/F = 10^{-9}$ g-mol of K per second. For an electrode containing 0.0004 % K (see above) and of total volume 1 cc. (1 cm² area) a tenfold change of potassium concentration would thus require a time of rather more than 2 hrs. This entails a potential drop of 0.06 volts [7], [16], [17]. (See also table 1) so that an average change of 1/2 mv per min. would be observed. This is in agreement with the observed rate of 2-3 mv change in 10 mins after switching off the current under the conditions given.

Reaction scheme (2) may be formulated in the following way :



1. $M^{z+} + z\varepsilon \xrightarrow{k_1} M_{Hg}$
2. $M_{Hg} \xrightarrow{k_2} M^{z+} + z\varepsilon$
3. $M_{Hg} + zH_2O \xrightarrow{k_3} M^{z+} + zOH^- + zH$
4. $H + H \xrightarrow{k_4} H_2$

It has been observed experimentally [18] that the rate of dissolution of alkali metal amalgams in alkaline solutions is proportional to the root of the concentration of metal in the amalgam.

Thus, we have :

$$V_1 = k_1 a_{M^{z+}} (1 - x_1 - x_2)\, e^{-\frac{zVF}{2RT}} = a_1 (1 - x_1 - x_2)\,; \quad (1)$$

$$V_2' = k_2 10^{-9} x_1 e^{\frac{zVF}{2RT}} = a_2 x_1\,; \quad (2)$$

$$V_3 = k_3 . (10^{-9} x_1)^{1/2} . a^{\rho}_{H_2O} = a_3 x_1^{1/2}\,; \quad (3)$$

$$V_4 = k_4 . (10^{-9} x_2)^2 = a_4 x_2^2\,; \quad (4)$$

where $\frac{V}{2}$ is the potential difference operating between the initial and transition states, and final and transition states, for the metal discharge and ionisation reaction respectively. ρ is the order of reaction 3 with respect to water, x_1 is the fraction of the mercury surface covered with metal atoms and is directly proportional to the metal concentration in g. atoms/cm² at the amalgam surface. x_2 is a similar fraction for hydrogen atom coverage. In the experimental region studied (10^{-4}-10^{-6} a/cm²) x_1 and x_2 are small compared with unity (*) so that,

$$V_1 = a_1. \quad (1a)$$

At the steady state,

$$V_1 - V_2 - V_3 = 0, \quad (5)$$
$$V_3 - V_4 = 0. \quad (6)$$

Thus from (1), (2), (3) and (5) if $a_1 \gg a_3 \ll a_2$,

$$x_1 = \frac{a_1}{a_2} \quad (7)$$

If the desorption of hydrogen takes place by an electro-chemical mechanism x_2 cannot be assumed to be small, but the same result is obtained for the value of x_1. Therefore the same form of final equation for rate-potential dependence results.

From (3), (4) and (7),

rate of hydrogen evolution

$$= k_3 . a^{\rho}_{H_2O} . 10^{-9/2} \left(\frac{a_1}{a_2}\right)^{1/2}$$

$$= k_3 \left[\frac{k_1\, a_{M^{z+}} . e^{-\frac{zVF}{2RT}}}{k_2 . 10^{-9} . e^{\frac{zVF}{2RT}}} \right]^{1/2} a^{\rho}_{H_2O} . 10^{-9/2}\,;$$

$$\text{i.e.,}\; \frac{i}{zF} = k_3 \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{1/2} . a^{\rho}_{H_2O} . a^{1/2}_{M^{z+}} . e^{-\frac{zVF}{2RT}},$$

$$\text{and}\quad i = zF . k_3 \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{1/2} . a^{\rho}_{H_2O} . a^{1/2}_{M^{z+}} . e^{-\frac{zVF}{2RT}}, \quad (8)$$

$$\text{Now,}\; \frac{k_1}{k_2} = e^{\frac{-(\Delta G_1^* - \Delta G_2^*)}{RT}} = e^{\frac{-\Delta G_0}{RT}},$$

where Δ G° is the standard free energy change in reaction 1. But reactions 1 and 2 are proceeding rapidly in each direction and their departure from reversibility is small. Thus,

$$\Delta G_0 = - z e_0' F$$

where e_0' is the reversible electrode potential for the alkali metal concerned at unit activity in mercury. Equation (8) becomes,

$$i = zF . a^{\rho}_{H_2O} . a^{1/2}_{M^{z+}} . k_3\, e^{\frac{ze_0'F}{2RT}}\, e^{-\frac{zVF}{2RT}} \quad (9)$$

(*) This assumption will break down at higher c. d.'s and the formulation given can be shown to give rise to an expression for a limiting current.

Writing,

$$K = zF\, a^{\rho}_{H_2O} \,.\, k_3 \,.\, e^{\frac{ze'_oF}{zRT}},$$

$$V = (V_c - \psi),$$

$$\eta = (V_c - V_r),$$

$$\psi = \psi^o + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}_{Bulk}},$$

and

$$a_{M^{z+}} = a_{M^{z+}_{Bulk}} \,.\, e^{-\frac{z\psi F}{RT}},$$

where V_c is the cathode potential and V_r is the potential of a reversible hydrogen electrode in the same solution, both with respect to the electrocapillary maximum in the solution concerned, we have,

$$\eta = -\frac{2RT}{zF} \ln i + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}_{Bulk}} - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} + \frac{2RT}{zF} \ln K \quad (10)$$

The values of b and the concentration and salt effects for the values of z concerned are tabulated, with the observed values in table IV, and it is seen that good agreement between theory and experiment is obtained.

It is apparent that by inserting suitable values for the terms in equation (9) the value of k_3, and hence of ΔG_3^*, may be calculated from experimental data. Thus for the case $M^{Z+} = K^+$, in N/10 aqueous KOH solution, we have,

$z = 1$; $F = 10^5$; $a_{H_2O} = 55$ g. mol/litre assuming $\rho = 1$. $a_{M^{z+}} = 10^{-1}$ g. equ./litre for decinormal solution, $i_o = 10^{-15.5}$, $T = 300^o$ A. The value of e'_o is difficult to assess but a good approximation to the correct value may be obtained by using the known value of — 1.9 v [15] for the reversible electrode :

N K^+ / K amalgam conc. = 0.02 %

$C_1 = 0.67$ gmol./litre,

for which (assuming that the interaction energy between potassium and mercury is included in e'_o and is constant over a small range of concentration),

$$e = e'_o + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{c_1}$$

whence 1.97 v $= - e'_o$.

V can be expressed as $V_r + \eta - \psi$, where $\eta = 0$ at $i = i_o$ and as a first approximation $\psi = 0$, so that $V = V_r$. The potential of the electrocapillary maximum for dilute amalgams is almost identical with that for pure mercury [19] and thus $V_r =$ — 0.55 v for decinormal KOH. Calculation of this value is based upon the assumption that the potential difference at the mercury-solution interface at the null point of charge, due to adsorbed solvent molecules, is negligible.

Thus, substituting in equation (9),

$$10^{-15.5} = 10^5 \,.\, 10^{1.8} \,.\, 10^{-0.5} \,.\, k_3 \,.\, 10^{-18.4} \,.\, 10^{4.5},$$

and

$$k_3 = 10^{-10}$$

Therefore,

$$\frac{kT}{h} e^{-\Delta G_3^*/RT} = 10^{-10},$$

so that $\Delta G_3^* = 32$ kcals. This is a standard free energy of activation, the reference states being for the initial state : Potassium (1 mol/litre) in mercury, and water (1 mol/litre) ; and for the activated complex : 1 mol of activated complex per sq. cm. of electrode surface.

Values of ΔG_3^* for Ba, Li and Na obtained in this way are listed in table V. The variation of ΔG_3^* from one metal to another is not easy to assess since it depends on the free energy changes for reaction of the metal with water and with mercury. Thus, potassium amalgam will react less violently with water than potassium metal in ideal solution with another metal due to the large energy of interaction of potassium and mercury, while for barium, which does not interact so readily with mercury, amalgamation will cause less reduction in the free energy change for reaction with water than it does in the case of potassium. The values of ΔG_3^* for these metals in mercury would therefore be expected to be more nearly equal than the values of the free energy of activation for reaction of the pure metal with water.

The variation of i_o will depend both on ΔG_3^* and on ze'_o. As ΔG_3^* is derived from the experimental results obtained, and is not available from any other source, only the effect of variation of ze'_o may be considered. Consideration of this factor shows that i_o would be expected to increase in magnitude in the order :

Ba < Li < K < Na while the observed order is
Ba < K < Li < Na.

The authors wish to express their gratitude to the Scholarships Committee of the University of London and to the Ministry of Education for financial support, during the course of this work, to one of us (R.W.) ; also to the Grants Committee of the University of London, and the Chemical Society, London, for grants in aid of apparatus.

(*) Recent calculations (26) have shown that for the discharge of hydroxonium ions at a mercury cathode in acid solutions $\Delta S_o^* = -110$ e. u.

TABLE IV

Comparison of observed and predicted results

	$(\delta\eta/\delta \log M(OH)z)\ i$	$(\delta\eta/\delta \log a_{H^+})\ i, a_{M^{z+}}$	b	z
Observed.	+ 0.12 v	— 0.06	0.10	1
	ca. 0.12 v	ca — 0.05	0.05	2
Predicted from	+ 0.12 v	— 0.06	0.12	1
equ. (10)	+ 0.09 v	— 0.06	0.06	2

TABLE V

Metal	e_0^0	ΔG_3^* calc.
Sodium	— 1.9	31 K. cla.
Potassium	— 1.9	32
Lithium	— 2.1	29
Barium	— 1.7	22

REFERENCES

1. POTTER. — *Thesis* (London 1950).
2. KENYON. — *Thesis* (Cambridge 1938).
3. BENT and HILDEBRAND. — *J. A. C. S.*, 1927, **49**, 3021.
4. AGAR and LLOPIS. — *Anal. Fis. y Quim.*, 1947, **43**, 1087.
5. LUKOWZEW, LEVINA and FRUMKIN. — *Acta Physicochim.*, 1939, **11**, 21.
6. AZZAM, BOCKRIS, CONWAY and ROSENBERG. — *Trans. Far. Soc.*, 1950, **46**, 335.
7. RICHARDS and CONANT. — *J. A. C. S.*, 1922, **44**, 601.
8. BORRISOVA and PROSKURNIN. — *Acta Physicochim.*, U. R. S. S., 1940, **12**, 371.
9. HICKLING. — *Quarterly Reviews*, 1949, **3**, 95.
10. BOCKRIS and POTTER. — *In course of publication.*
11. PARSONS and BOCKRIS. — *Trans. Faraday Soc.*, 1951, **47**, 914.
12. PARSONS. — *In course of publication.*
13. RANDLES. — *Discussion Far. Soc.*, 1947, **1**, 11.
14. HEYROVSKY. — *Ibid.*, 1947, **1**, 212.
15. LEWIS and AL. — *J. A. C. S.*, 1910, **32**, 1459; 1912, **34**, 119; 1913, **35**, 340 ; 1915, **37**, 1990.
16. ERDEY-GRUZ and ZILAHY. — *Z. physikal. Chem.*, 1936, **A 177**, 292.
17. BENT and SWIFT. — *J. A. C. S.*, 1936, **58**, 2216.
18. JOFA and PECHKOVSKAYA. — *Doklady Akad. Nauk*, S. S. S. R., 1948, **59**, 265.
19. FRUMKIN and AL. — *J. Phys. Chem.*, 1930, **34**, 74.
20. ARMBUSTER and CRENSHAW. — *J. A. C. S.*, 1934, **56**, 2530.
21. POINDEXTER. — *Phys. Rev.*, 1926, **28**, 208.
22. ESSIN, LOSHKAREV and SOFISKY. — *J. Phys. Chem.*, U. S. S. R., 1937, **10**, 132.
23. GRAHAME. — *J. A. C. S.*, 1946, **68**, 301.
24. PARSONS, POTTER and BOCKRIS. — *In course of publication.*
25. Miss L. F. OLDFIELD. — *Thesis* (London, 1951).
26. PARSONS and BOCKRIS. — *Trans. Faraday Soc.*, 1951, **47**, 914.
27. BEVESTEVNA and KARGIN. — *Acta Physicochim.*, U. R. S. S., 1935, **2**, 163.

DISCUSSION

Dr. Agar. — It is clear that the reaction under consideration is complicated ; it may not be possible to explain it in simple terms. But it would appear worthwhile to pay more attention to the entropy of activation in electrode reactions. It has usually been thought that the energy or heat content change in formation of the activated complex must depend on the potential of the electrode and it is easy to understand how this comes about. It is not so easy to understand how the potential affects the entropy of activation. However one can see the possibility of an explanation by considering the analogy between an electrode reaction (involving a charged surface and an ion on the one hand, and a reaction between two charged ions on the other. In the latter case it is known that the factor P often differs markealy from unity and the theory indicates that the value of P should depend on the product of the charges of the two ions. In the case of electrode reactions, one must replace the charge of the ion by the charge per unit area of surface ; in this way a relation might be established between the factor P and the electrode potential.

In general it seems to me that a clearer picture of electrode reactions may be obtained by considering the charge on the surface, rather than the potential. The charge per unit area of a mercury surface may be determined from the electrocapillary curve, in other ways, by reliable calculations. On the other hand we have little knowledge of the « absolute potential » across the electrode/solution interface.

Dr. Watson. — **In reply to Dr. Agar, I should like to agree with his remark that the reaction under consideration is complicated ; it appears from the formulation we have put formed that the rate determining step of the reaction is a surface reaction between adsorbed water molecules and metal atoms. The large negative entropy change required by our calculations and the experimented results for ΔH^* may possibly be explained by the loss of two degrees of translational freedom of the two entities involved in the reaction in passing into a mobile transition state. The potential dependence of the reaction arises out of the variation of alkali metal concentration at the electrode with potential.**

DISCUSSION GÉNÉRALE

Professeur Defay. — **M. Haïssinsky a fait valoir l'argument selon lequel le potentiel électrique absolu d'une électrode n'aurait pas actuellement une signification physique précise. Je ne me rallie pas à cette façon de voir. Je crois, au contraire, qu'il est actuellement impossible d'atteindre une compréhension détaillée des phénomènes électrochimiques, sans introduire la notion de potentiel électrique dans les phases. La méthode de Guggenheim qui renonce à cette notion et construit une thermodynamique où n'apparaissent que des potentiels électrochimiques, peut certes étudier certaines propriétés d'ensemble d'un système, par exemple la tension aux bornes d'une chaîne galvanique, mais elle s'adapte mal à la compréhension des phénomènes locaux qui se passent dans une partie du système.**

Comme l'a très justement souligné M. Piontelli dans son exposé très approfondi, si l'on veut définir directement le potentiel électrochimique du constituant γ dans la phase α par la dérivée partielle de l'énergie libre $\eta_\gamma^\alpha = \frac{\partial F\ \text{total}}{\partial n_\gamma^\alpha}$ il faut que cette énergie libre soit celle d'un système *qui englobe toutes les charges agissantes.* En effet, pour qu'une dérivée partielle ait un sens, il faut d'abord qu'il existe une fonction. Or, si l'on se place dans le cadre de l'électrostatique cette fonction n'est concevable que pour un système qui englobe toutes les charges agissantes, puis-

que l'énergie électrostatique dépend de toutes ces charges. Il sera, en général, impossible de donner une définition raisonnable à l'énergie libre d'un système partiel à cause du caractère « mutuel » de l'énergie électrostatique.

Si, au contraire, on se place dans le cadre des équations de Maxwell, ce qui permet de localiser l'énergie électrique, il paraît beaucoup plus facile de définir séparément le potentiel électrique et les potentiels chimiques que de définir d'emblée les potentiels électrochimiques.

Professeur Piontelli. — Dans le mémoire (A_6), j'ai insisté sur la nécessité de définir les potentiels électrochimiques η_i^α des constituants doués de charge en tenant compte de tout l'ensemble des corps en état d'interaction capacitive et conductive (ce que j'appelle « système global ») et qui donc contribuent à définir dans les différentes régions l'état électrique et les grandeurs (qu'il faut définir avec beaucoup de précision) qu'on peut adopter comme « potentiel électrique » (en particulier les V).

Pour un système comme celui de la figure 1 (qui est donc seulement une partie du système global), les rapports avec le reste sont complètement définis (à l'état de stationnarité électrique) par les valeurs de E et $\mathcal{E}$ et des charges échangées. La même propriété s'applique aux différences entre les η_i^α (et donc aux grandeurs comme A) et aux $\varphi^{\alpha\beta}$. Je discute en détail cette question dans deux exposés en cours d'impression (Rendic. Istituto Lombardo Sc. e Lettere 1951).

Communiqué du Professeur Piontelli : Pour ce qui concerne la définition des η_i^γ, il est peut être utile de signaler que, parmi les paramètres d'état à garder constants dans la différenciation, en outre de T et des volumes v^α, v^β,... etc..., on doit considérer la forme du contour et la position relative de α, β...

THE SIGNIFICANCE OF DUAL MECHANISMS IN HYDROGEN OVERPOTENTIAL

by Roger PARSONS

Department of Inorganic and Physical Chemistry, Imperial College, London, S. W. 7*

SUMMARY

Dual mechanisms are defined and the possible types of behaviour of electrodes evolving hydrogen are discussed. The effect of a catalytic poison on an electrode of this type is predicted and the predictions are found to agree satisfactorily with the results obtained experimentally using platinum electrodes.

I. Introduction.

Three rate determining reactions are now considered to be the cause of the high overpotential associated with the electrolytic evolution of hydrogen. These are :

The discharge reaction,



$$H^+ + \varepsilon \rightarrow A^{\neq} \rightarrow H \xrightarrow{\text{rapid}} \tfrac{1}{2}H_2. \qquad (1)$$

The electrochemical reaction,



$$2H^+ + 2\varepsilon \overset{\text{rapid}}{\rightleftarrows} H^+ + H + \varepsilon \rightarrow A^{\neq} \rightarrow H_2. \qquad (2)$$

The catalytic reaction,



$$2H^+ + 2\varepsilon \overset{\text{rapid}}{\rightleftarrows} 2H \rightarrow A^{\neq} \rightarrow H_2. \qquad (3)$$

Here H^+ represents a solvated hydrogen ion in solution, ε an electron in the metal, H a hydrogen atom adsorbed on the metal surface, H_2 a hydrogen molecule in the gas phase and $A^{\neq}$ the activated complex corresponding to the highest energy barrier over which the system passes during the completion of the overall reaction,

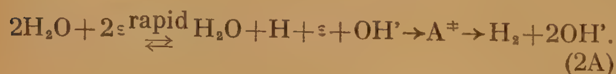


$$2H^+ + 2\varepsilon \rightarrow H_2. \qquad (4)$$

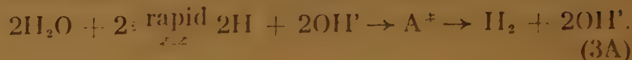
Three similar reactions can occur if the source of hydrogen being evolved is water molecules rather than hydrogen ions.



$$H_2O + \varepsilon \rightarrow A^{\neq} \rightarrow H + OH' \xrightarrow{\text{rapid}} \tfrac{1}{2}H_2 + OH'. \qquad (1A)$$



$$2H_2O + 2\varepsilon \overset{\text{rapid}}{\rightleftarrows} H_2O + H + \varepsilon + OH' \rightarrow A^{\neq} \rightarrow H_2 + 2OH'. \qquad (2A)$$



$$2H_2O + 2\varepsilon \overset{\text{rapid}}{\rightleftarrows} 2H + 2OH' \rightarrow A^{\neq} \rightarrow H_2 + 2OH'. \qquad (3A)$$

By assuming energy barriers other than that of the rate determining step correspond to much lower energy levels than that of the rate determining step, it can be shown that the b coefficient of the Tafel([1]) equation,

$$\eta = a - b \log_{10} i, \qquad (5)$$

(where η is the overpotential and i the current density) has the following characteristic values :

$$\text{Reactions (1) and (1A), } b = \frac{RT \ln 10}{\beta_1 F} \qquad (6)$$

$$\text{Reactions (2) and (2A), } b = \frac{RT \ln 10.}{(1 + \beta_2)F} \qquad (7)$$

$$\text{Reactions (3) and (3A), } b = \frac{RT \ln 10}{2F} \qquad (8)$$

The coefficient β is a function of the symmetry of the energy barrier corresponding to the rate determining step and has a value such that $0 < \beta < 1$. β is 0.5 for a symmetrical barrier and this is its most probable value for a clean electrode surface. Equations (6), (7) and (8) result from the fact that the free energies of activation for reactions (1), (2) and (3) contain terms of the form $\beta_1 \eta F$, $(1 + \beta_2) \eta F$ and $2 \eta F$, respectively.

The object of this paper is to describe the behaviour of a hydrogen electrode for which two energy barriers are of comparable height. For simplicity the difference of potential between ions in the Helmholtz layer of the electrode and those in the bulk of the solution will be neglected.

II. The Region of Existence of a Dual Mechanism.

The term « dual mechanism » appears ambiguous since it may be applied to two types of behaviour.

1. The occurrence of two reactions, consecutive or alternative, having activated complexes of equal or

---

* Present Address : Chemistry Department, University College, Dundee.

nearly equal standard free energy with respect to the free energy of the initial state.

2. The occurrence of two consecutive reactions the reverse reactions of which are slow in comparison with the forward reaction so that in the steady state both forward reactions must occur at equal velocities (see examples in section III).

We suggest that the term « dual mechanism » be restricted to the first of these possibilities and that the term « coupled mechanism » might be applied to the second.

The definition of a dual mechanism cannot be used until the limits are stated within which two activated complexes can be considered to have « nearly equal » free energies. If the ratio of the rates at which two reactions remove the reactants from the initial state is n, then the difference in standard free energy between the active complexes must be RT ln n electron volts. We can therefore define a dual mechanism as one for which n is less than a critical value n* the choice of which depends on the accuracy required (which is approximately 100/n % when n = n*). When n is greater than n* for two *alternative* reactions, the faster of the two is considered to be uniquely rate determining. When n is greater than n* for two *consecutive* reactions the slower of the two is considered to be uniquely rate determining. In the latter case the reaction is a coupled reaction if the slower reaction occurs first and the following reaction is not in equilibrium.

Considering the reactions of section I, we find the limited range of electrode potential in which each of the three possible dual mechanisms might exist to be :

1 Reaction pair (1,3) $\dfrac{2RT \ln n^*}{F\,(2-\beta_1)}$ volts

2 Reaction pair (1,2) $\dfrac{2RT \ln n^*}{F\,(1+\beta_2-\beta_1)}$ volts

3 Reaction pair (2,3) $\dfrac{2RT \ln n^*}{F\,(1-\beta_2)}$ volts

Taking probable values of $\beta_1 = \beta_2 = 0.5$ and $n^* = 10$ (since 10 % error in the rate is sufficiently small for our purpose) we find that the potential range over which these dual mechanisms may occur at 25° C is 0.075 v., 0.118 v and 0.236 v respectively. Similar results are obtained for the dual mechanisms between reactions (1A, 2A, 3A).

Measurements of overpotential over a sufficiently wide potential range should therefore reveal the presence of dual mechanisms in a change of slope of the Tafel line.

A possible exception is the simultaneous deposition of hydrogen from ions and from water molecules. A study of the pH effect in the presence of neutral salts over a wide range would lead to a value of $(\partial\eta/\partial \ln a_{H^+})_{T,i}$ which varied with pH and approached limiting values corresponding to each mechanism.

III. The Effect of a change of Mechanism on the TAFEL Line.

It has been shown in section II that a dual mechanism may exist in a limited range of potential only. It is therefore possible that a change of mechanism may be observed in the measurable overpotential region. We shall consider the effect of raising the overpotential at an electrode, which at a low overpotential is evolving hydrogen at a rate controlled by one of three mechanisms. The three initially rate controlling mechanisms considered are, slow discharge, catalytic and electrochemical.

1. *The Slow Discharge Mechanism.*

Comparison of (I-6) with (I-7) and (I-8) indicates that the standard free energy of activation of the discharge process increases more slowly with increase in electrode potential than those of the electrochemical and catalytic process. Hence, if the discharge process is rate determining at a low overpotential, an increase in the overpotential (electrode potential more negative) cannot cause a change in mechanism to the electrochemical or catalytic process. The Tafel line will retain a slope of $-\dfrac{RT}{\beta F}\ln 10$ over a wide range of potential.

Under these conditions it is possible that the reaction following the discharge (catalytic or electrochemical) will not remain in equilibrium. The discharge can then be regarded as coupled to the following reaction (using the definition of section II). The behaviour resulting from a coupled reaction is discussed below.

2. *The Electrochemical Mechanism.*

Again comparing the effect of potential on the free energy of activation for the three reactions, we find that as the overpotential is increased, an electrochemical mechanism may be replaced by a discharge mechanism or by a catalytic mechanism.

(a) *Transition to Discharge Mechanism.*

In the region of a dual electrochemical-discharge mechanism the assumption of a uniquely rate determining reaction is invalid.

Let the forward rate of the reaction



$$H^+ + \varepsilon \rightarrow H \qquad \text{(I-1)}$$

be $\overrightarrow{V}_1$ while the reverse rate is $\overleftarrow{V}_1$;

and the forward rate of



$$H^+ + H + \varepsilon \rightarrow H_2 \qquad \text{(I-2)}$$

be $\overrightarrow{V}_2$ while the reverse rate is $\overleftarrow{V}_2$.

Then the net rate of hydrogen evolution (V_c) is given by

$$V_c = \overrightarrow{V}_1 - \overleftarrow{V}_1 = \overrightarrow{V}_2 - \overleftarrow{V}_2 \qquad (1)$$

At low overpotentials when (I-2) is rate determining,

$$\overrightarrow{V}_1 \simeq \overleftarrow{V}_1 \gg \overrightarrow{V}_2 - \overleftarrow{V}_2, \qquad (2)$$

$$\text{and} \quad V_c = \overrightarrow{V}_2 \qquad (3)$$

As the two energy barriers become of comparable height $\overleftarrow{V}_1$ becomes less than $\overrightarrow{V}_1$ which approaches $\overrightarrow{V}_2$, and eventually, as the height of the barrier corresponding to (I-1) becomes greater than that corresponding to (I-2) (1) becomes

$$V_c = \overrightarrow{V}_1 = \overrightarrow{V}_2 \gg \overleftarrow{V}_1, \overleftarrow{V}_2. \qquad (4)$$

A simple solution to the problem can be obtained only in the limit when (4) is valid and then only by assuming the form of the isotherm controlling the concentration of atomic hydrogen on the surface when equilibrium is maintained between the latter and the solution. The region corresponding to a condition between (2) and (4) however extends over 0.118 v. only (Section II), hence the exact course of the Tafel line in this region is not important. If we assume for simplicity that the atomic hydrogen obeys an ideal Langmuir isotherm, we find that*

$$\overrightarrow{V}_1 = \overrightarrow{k}_1 \; a_{H^+} \; (1 - \Theta) \; e^{-\frac{\beta_1 \eta F}{RT}} \qquad (5)$$

and

$$\overrightarrow{V}_2 = \overrightarrow{k}_2 \; a_{H^+} \; \Theta \; e^{-\frac{\beta_2 \eta F}{RT}} \qquad (6)$$

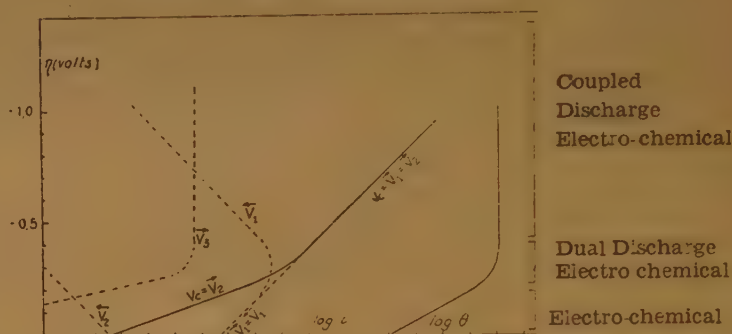
where $\overrightarrow{k}_1$ and $\overrightarrow{k}_2$ are velocity constants and Θ is the fraction of the surface available for hydrogen adsorption which is covered with atomic hydrone. Using condition (4), we obtain,

$$\Theta = \frac{\overrightarrow{k}_1}{\overrightarrow{k}_1 + \overrightarrow{k}_2} \qquad (7)$$

if $\beta_1 = \beta_2$.

The equation for the overall rate obtained by substituting (7) into (3) and (6) is of the same form as that for reaction (I-1) alone. We term this a coupled discharge-electrochemical mechanism; it is indistinguishable experimentally from a pure discharge-controlled reaction.

The behaviour of this type of electrode is illustrated in figure 1.



Figs. 1, 2, 3 and 4. — Overpotential-Log (current density) and Overpotential-Log (fraction of surface covered with hydrogen) relations for cathodes during a change in mechanism.
Full line represents the overall rate.
Dotted lines represent the rates of reactions which are not rate determining

(*) See also Frumkin (2).

(b) *Transition to Catalytic Mechanism.*

In this case we shall assume that the barrier corresponding to the discharge process is low compared with those corresponding to the catalytic and electrochemical processes during the transition, i.e. the transition occurs from the condition.

$$\overrightarrow{V}_1 \sim \overleftarrow{V}_1 \gg \overrightarrow{V}_2 > \overrightarrow{V}_3 \qquad (8)$$

to the condition

$$\overrightarrow{V}_1 \simeq \overleftarrow{V}_1 \gg \overrightarrow{V}_3 > \overrightarrow{V}_2, \qquad (9)$$

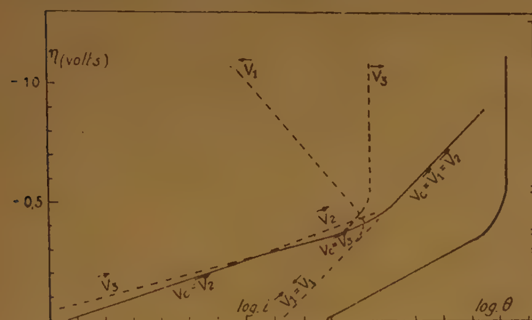
over a range of about 0.236 v. (Section II), where $\overrightarrow{V}_3$ is the rate of the reaction



$$H + H \rightarrow H_2 \qquad \text{(I-3)}$$

in the forward direction. Hence the adsorbed atomic hydrogen remains approximately in equilibrium with the hydrogen ions in solution during the tran-

sition. The TAFEL line during this transition exhibits a smooth change of slope from $-\frac{RT}{(1+\beta_2)F}\ln 10$ to $\frac{RT}{2F}\ln 10$ as the potential becomes more negative (see lower part of fig. 2). The upper part of figure 2 represents the further replacement of this catalytic mechanism by a coupled discharge-electrochemical mechanism as described below.



Coupled Discharge - Electrochemical

Triple Discharge - Electrochemical - Catalytic
Catalytic
Dual Catalytic - Electrochemical
Electrochemical

Fig. 2

3. *The Catalytic Mechanism.*

A catalytic mechanism may be replaced at a more negative potential by a coupled discharge mechanism only. The transition may be represented by the change from the condition

$$\overrightarrow{V}_1 \simeq \overleftarrow{V}_1 \gg \overrightarrow{V}_3 = V_c \gg \overrightarrow{V}_2 \quad (10)$$

to the condition

$$V_c = \overrightarrow{V}_1 = \overrightarrow{V}_3 \gg \overleftarrow{V}_1, \overrightarrow{V}_2, \quad (11)$$

which will occur within a range of about 0.075 v. (Section II).

The rate of (I-3) in the forward direction may be written as

$$V_3 = k_3\, \theta^2, \quad (12)$$

where k_3 is a rate constant. The equation for θ obtained by substituting (5) and (12) into (11) can be solved simply in the limiting cases of $\theta \ll 1$ and $\theta \simeq 1$.

When $\theta \ll 1$ we find that,

$$\theta = \sqrt{\frac{\overrightarrow{k}_1\, a_{H+}}{\overrightarrow{k}_3}}\; e^{-\frac{\beta_1 \eta F}{RT}}, \quad (13)$$

which on substitution in (12) leads to an equation identical with (5). Hence a smooth transition to a coupled discharge catalytic mechanism should be observed as shown in figure 3.

If $\theta \simeq 1$ we find that

$$\theta = \frac{\overrightarrow{k}_1\, a_{H+}\, e^{\frac{-\beta_1 \eta F}{RT}} - \overrightarrow{k}_3}{\overrightarrow{k}_1\, a_{H+}\, e^{\frac{-\beta_1 \eta F}{RT}}} \quad (14)$$

On substituting (12) into (10) we find that as η becomes more negative the rate becomes less dependent on the electrode potential and the phenomenon of a limiting current is observed. The only possibility of a further increase of the rate of hydrogen evolution is by means of a transition to a coupled discharge-electrochemical mechanism. This type of behaviour is illustrated in figure 4.

Dual mechanisms have been discussed previously by

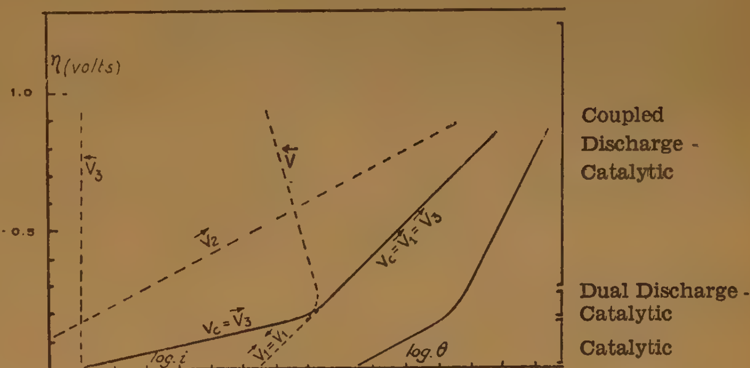


Fig .3

several authors ([3]). The treatment of LUKOVTSEV ([4]) is interesting because a logarithmic isotherm is used for the atomic hydrogen on the electrode. Comparison with the above discussion leads to the conclusion that the nature of the isotherm does not affect the *qualitative* behaviour of an electrode in the region of a dual mechanism. This is essentially due to the fact, pointed out in Section II, that a dual mechanism occurs over a very limited range of electrode potential and only in this limited region does the course of the TAFEL line depend on the form of isotherm obeyed by the atomic hydrogen.

IV. The effect of Poisons.

The presence of a catalytic poison in the electrode-solution system would be unlikely to affect the energy

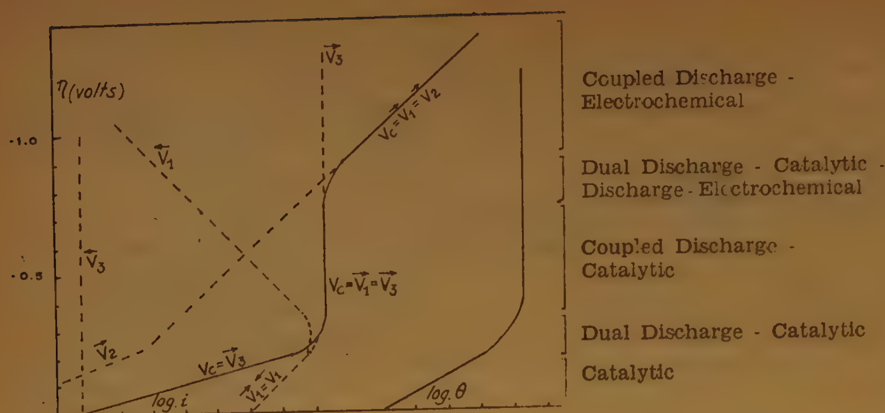


Fig. 4

of substances present in bulk phases, e. g., the hydrogen ions in solution or the molecular hydrogen in the gas phase. However, it would affect the energy of substances present in a surface phase and in particular the energy of the hydrogen adsorbed at the electrode-solution interface.

We can represent the course of the hydrogen evolution reaction schematically by means of three energy-distance curves (fig. 5, 6). The left hand curve corresponds to the initial state (2 H⁺ + 2 ε) and the right hand curve to the final state (H_2). The centre curve corresponds to the state (H⁺ + H + ε (fig. 5) or to the state 2H (fig. 6) if the electrochemical or catalytic course respectively is more important in the formation of molecular hydrogen. The activated complexes between each of

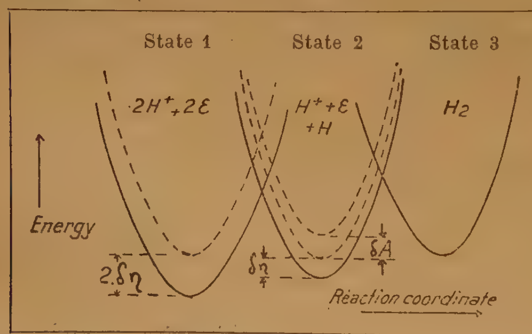


Fig. 5. — Potential Energy Diagram for the reaction course 2H + 2ε → H+ + H + ε → H_2.

these states correspond approximately to the intersection of the two consecutive curves. It can be shown that an increase of overpotential $\partial\eta$ (electrode potential more negative) will cause the energy of a state involving hydrogen ions and electrons to be raised by $\delta\eta F$ per equivalent. Similarly, a decrease in the adsorption energy of hydrogen atoms by ∂A per g. atom will raise the curve of state (2) by ∂A per g. atom of hydrogen ([5]). The results of such changes are shown diagrammatically in figures 5 and 6.

Consider a clean electrode which, at low overpotentials, evolves hydrogen at a rate determined by the rate of the catalytic reaction and which behaves as shown in figure 4 when the overpotential is increased. The addition of a poison will cause a decrease in the energy of adsorption of hydrogen at the electrode and hence the second curve in figure 6 would be raised. This results in an increase of the energy of both activated complexes and the rate of the reaction will decrease. At the same time in the region where the catalytic reaction is uniquely rate determining the concentration of atomic hydrogen on the surface at a given overpotential is less than that at a clean

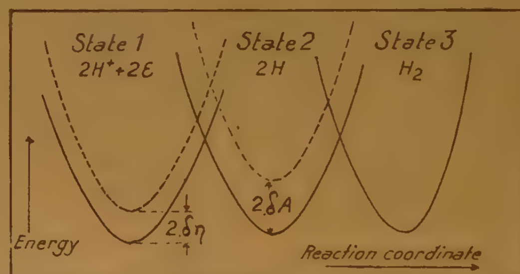


Fig. 6. — Potential Energy Diagram for the reaction course 2H + 2ε → 2H → H_2

electrode. Since the difference of energy between the two activated states at a given electrode potential is changed very little by the addition of poison, the transition to a coupled discharge mechanism will occur with less atomic hydrogen on the electrode surface. The overpotential- log current density curve then tends toward that illustrated in figure 3. The energy of the second state in figure 5 increases by half as much as that of the second state in figure 6 because in the former this state involves only one hydrogen atom while in the latter it involves two. Consequently, as the degree of poisoning increases the transition to a coupled discharge-catalytic mechanism is replaced by a transition to a coupled discharge electrochemical mechanism (cf. fig. 2).

This type of behaviour is observed on platinum electrodes. The variation in the « activity » of a platinum electrode may be due to the presence of

poisons as impurities or to the presence of varying amounts of hydrogen in the metal ; in either case the effect on the adsorption energy of hydrogen on platinum would be similar. No single worker has covered the entire range of « activity », but a synthesis of the results obtained by several workers can be made. The results shown in figure 7 are those of AZZAM and BOCKRIS [6] (curve 1), HAMMETT[7] (inactive electrode, curve 2), KHEIFETS and POLYAKOVA [8] (curve 3), and VOLMER and WICK [9] (curve 4 — non-poisoned electrode, curve 5 — electrode poisoned with As_2O_3 — 1.3 mg. added). Curve (1)* is similar to that

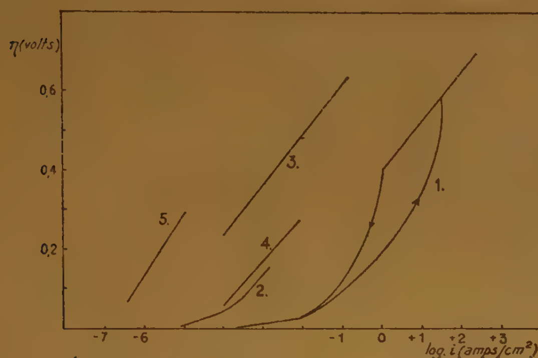


Fig. 7. — Experimental Results for Platinum Electrodes.

shown in figure 4, while curves (2) and (4) are similar to that of figure 3. The curves obtained with heavily poisoned electrodes (3) and (5) indicate that, under these conditions, the catalytic mechanism disappears and only a coupled discharge reaction is observed.

I should like to thank Dr. J. O'M. BOCKRIS for many helpful discussions concerning hydrogen overpotential.

Department of Inorganic and Physical Chemistry, Imperial College, London, S.W. 7.

(*) A detailed discussion of the transitions of curve (1), fig. 7, has been given by AZZAM (3).

REFERENCES

(1) TAFEL. — *Z. physikal. Chem.*, 1900, **34**, 200.

(2) FRUMKIN. — *Acta Physicochim.*, 1937, **7**, 475.

(3) KOBOSEV and NEKRASSOV. — *Z. Elektrochem.*, 1930, **36**, 529 ;
HAMMETT. — *Trans. Faraday Soc.*, 1933, **29**, 720 ;
FRUMKIN. — Ref. 2 ;
CONWAY. — *Thesis*, London, 1949 ;
AZZAM. — *Thesis*, London, 1949.

(4) LUKOVTSEV. — *J. Phys. Chem.* (U. S. S. R.), 1947, **21**, 589.

(5) HORIUTI and POLANYI. — *Acta Physicochim.*, 1935, **2**, 505.

(6) BOCKRIS and AZZAM. — *Nature*, 1950, **165**, 403 ; AZZAM, ref. 3.

(7) HAMMETT. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1924, **46**, 7.

(8) KHEIFETS and POLYAKOVA. — *J. Applied. Chem.*, U. S. S. R., 1949, **22**, 779.

(9) VOLMER and WICK. — *Z. Physikal. Chem.*, 1935, **172**, 429.

DISCUSSION

Professeur Van Rysselberghe. — Je ne vois pas clairement pourquoi la seconde barrière (celle du stade électrochimique) ne semble pas être affectée par la surtension sur la figure tracée au tableau.

Dr. Parsons. — The standard free energy of the activated state corresponding to the electrochemical reaction does in fact vary with the electrode potential, it is only the final state of this reaction which is independent of electrode potential (contrast the catalytic reaction see figs 5 and 6 of my paper). This dependence results essentially from the assumption that the electrical contribution to the free energy of the activated state is intermediate between those to the free energy of the states immediately before and ofter the activated state. Hence the height of this barrier changes by $(1-\beta)\,\delta\eta F$ as a result of a change of $\delta\eta$ in the electrode potential. Since the energy of the initial state changes by $\alpha\delta\eta F$ the net decrease in the standard free energy of activation is $(1+\beta)\,\delta\eta F$ for an increase in overpotential of $\delta\eta$.

Professeur Van Rysselberghe. — En fait, la seconde barrière est donc affectée, mais d'une quantité approximativement égale à la moitié de celle affectant la première barrière.

L'ADSORPTION ET LA SURTENSION DE L'HYDROGÈNE

par P. J. HILLSON

RÉSUMÉ

On a étudié l'intensité avec laquelle les substances capillaire-actives sont adsorbées sur des électrodes solides sur lesquelles l'hydrogène est dégagé, par l'effet qu'elles ont sur la surtension et la capacité de l'électrode. Les métaux se différencient entre eux d'une façon marquée et dans leur comportement envers les différentes substances adsorbées. Ces différences sont en corrélation avec les énergies d'adsorption de l'hydrogène et de l'oxygène sur le métal et avec la surtension d'hydrogène dans les solutions pures.

Introduction.

Dans une communication précédente, nous avons démontré qu'une électrode sur laquelle l'hydrogène se dégage à une vitesse sensible est tout à fait couverte d'hydrogène chimiquement adsorbé et que le stade qui détermine la vitesse est le déplacement de l'hydrogène de cette couche par un mécanisme électrochimique



$$M\text{-}H + e + \overset{+}{H^3O} \rightarrow M + H^2 + H^2O.$$

Le potentiel auquel l'hydrogène se dégage est déterminé, d'abord, par le potentiel négatif qui est nécessaire à déplacer une couche monomoléculaire d'oxygène, ou, sur les métaux comme le mercure où l'énergie d'adsorption d'hydrogène et d'oxygène ne suffit pas pour dissocier les molécules de l'eau, une couche d'eau par une couche monomoléculaire d'hydrogène. La relation entre les propriétés adsorptives du métal et la surtension de l'hydrogène sur ce métal peut être démontrée par l'intensité de l'adsorption des substances capillairement actives sur les électrodes en question.

La plupart des recherches précédentes dans ce domaine ont utilisé une électrode de mercure parce qu'il est facile de préparer une surface propre, d'une aire connue, et qu'on peut étudier l'adsorption à des potentiels différents par l'effet qu'elle produit sur la tension superficielle et aussi sur la capacité électrique de l'électrode et sa couche double. La variation de la tension superficielle avec le potentiel de l'électrode et sa capacité est liée par l'équation de LIPPMANN [1]

$$C = -\,\partial^2\gamma/\partial E^2$$

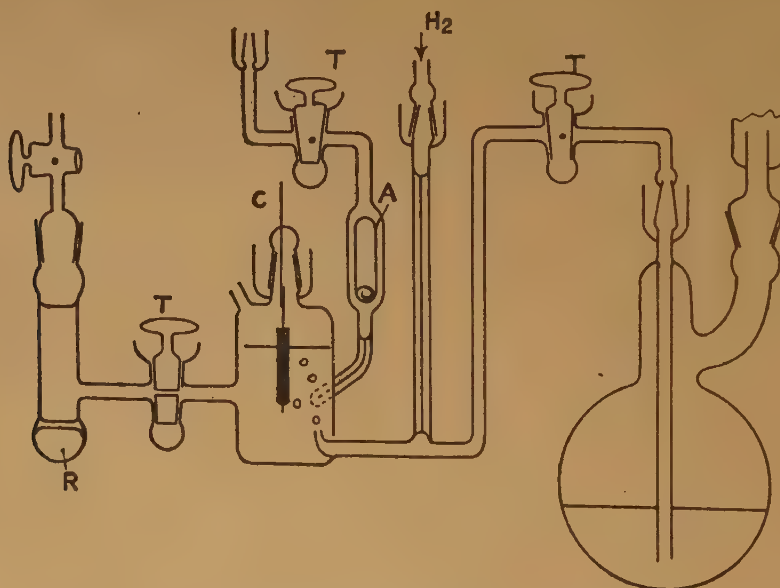


Figure 1. A : anode de platine ; C : cathode ; R : électrode de référence; T : robinets sans graisse.

Les investigations les plus complètes sont même aujourd'hui celles qu'a poursuivies Gouy [3] qui a étudié l'effet des substances capillairement actives sur la tension superficielle. Proskurnin et Frumkin [4] ont démontré expérimentalement que les deux méthodes ont fourni des résultats identiques, et, plus récemment, Grahame [5] a fait des mesures de capacité d'une grande précision pour déterminer le « null-point » de la courbe de l'électrocapillarité et la structure de la couche double.

Bien que presque toutes les substances capillairement actives soient adsorbées sur le mercure, ce n'est pas vrai pour tous les métaux. Cette communication est un exposé préliminaire sur une étude de l'adsorption de quelques substances capillairement actives sur quelques électrodes solides. Quoique les résultats soient moins précis que ceux qu'on obtient quand on se sert du mercure, ils démontrent, néanmoins, que les métaux diffèrent l'un de l'autre d'une façon marquée et dans leur conduite envers les différentes substances adsorbées. Ces différences sont en corrélation avec les énergies d'adsorption de l'hydrogène et de l'oxygène sur le métal et avec la surtension d'hydrogène dans les solutions pures.

Partie expérimentale.

La cellule électrolytique qui a été utilisée est montrée par la figure 1. Elle a été fabriquée en verre « Pyrex » et les robinets sans graisse ont été utilisés partout. Les électrodes étaient des fils fins (à peu près 0,5 mm de diamètre) fondus dans une gaine de protection de telle sorte que 2 mm dépassent. Elles ont été dégraissées en les lavant au tétrachlorure de carbone, séchées à 100° C pendant plusieurs heures, flambées, immergées dans un acide jusqu'à dissolution à peu près libre et ensuite lavées à l'eau distillée.

Le travail a été effectué dans une solution normale d'acide chlorhydrique afin que les surtensions obtenues dans les solutions pures puissent être comparées avec celles d'autres travailleurs. La solution a été préparée en distillant un mélange à point d'ébullition fixe d'acide chlorhydrique « Analar » et d'eau distillée dans un appareil tout en verre, et diluant ensuite à la concentration nécessaire avec de l'eau fraîchement distillée. On a fait bouillir la solution sous une pression basse d'hydrogène, la cellule étant évacuée et remplie trois fois d'hydrogène. Puis on a soufflé un jet d'hydrogène par la cellule pendant au moins six heures. L'hydrogène, lui-même hydrogène électrolytique, a été purifié en passant par une colonne bourrée de gaze de cuivre, chauffée à 300° C pour ôter tout l'oxygène, alors en passant par une autre colonne refroidie par l'air liquide.

La solution a été soufflée dans la cellule et enfin purifiée par électrolyse sur une électrode auxiliaire pendant deux ou trois heures à un courant à haute densité. L'électrode a été alors connectée et polarisée à un courant à densité intermédiaire pendant vingt minutes, pour arriver à une condition stable. Les résultats ont été vérifiés en faisant deux séries de mesures dans la solution incontaminée. Alors, aussi vite que possible, quatre séries encore ont été conduites après des additions successives de l'adsorbate d'une seringue micrométrique « Agla ». Entre ces expériences la solution a été remuée avec un léger courant d'hydrogène. Les adsorbates utilisés ont été l'alcool caproïque normal, l'acide caproïque normal, l'amine hexilique chlorhydrate et l'acide p. toluène sulfonique. L'acide caproïque est effectivement non ionisé dans HCl normal ($K = 1{,}32 \times 10^{-5}$) il s'est comporté d'une manière semblable à l'alcool caproïque. L'acide toluène sulfonique a été utilisé pour démontrer l'effet des anions capillairement actifs.

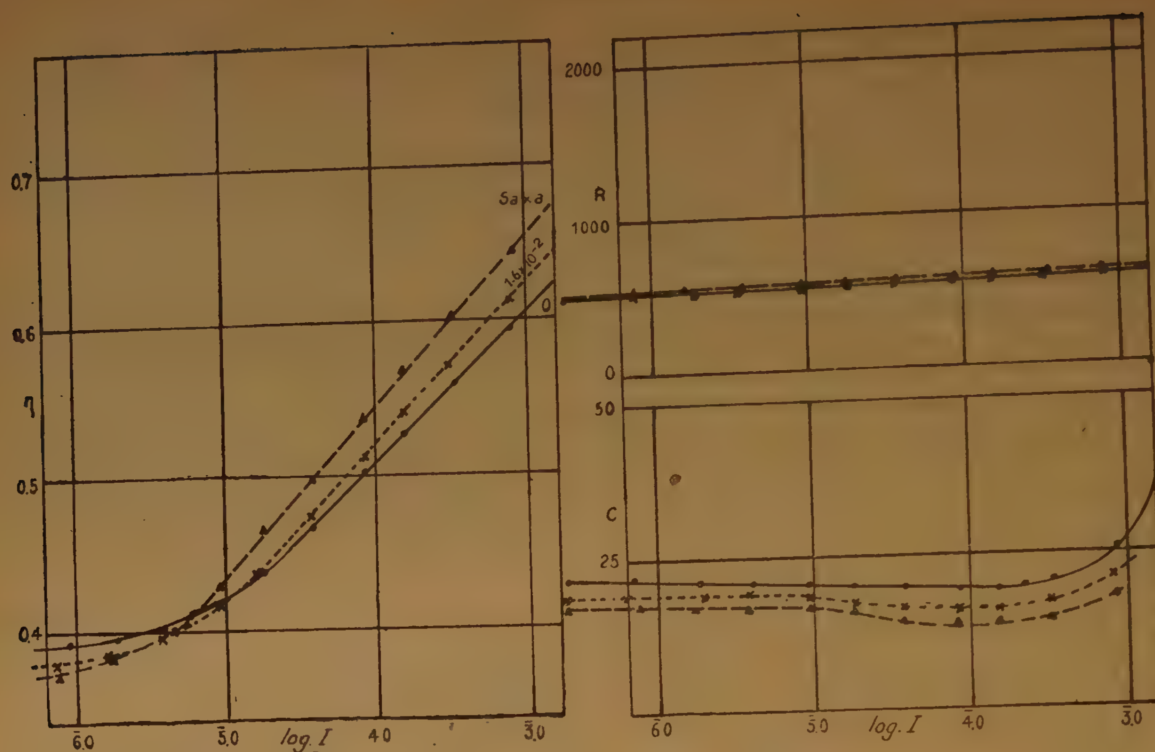
Pour chaque série l'électrode a été polarisée avec un courant continu de polarisation (de 10^{-6} à 10^{-3} amp/cm²) et la surtension a été mesurée. Un petit potentiel alternatif (quelques mV à 312 c/s) a été appliqué en même temps entre l'électrode de référence et la cathode. La résistance électrique et la capacité de la couche double ont été mesurées avec un pont c.v. Au-dessus de 10^{-3} amp/cm², la capacité mesurée a augmenté d'une façon forte puisque la décharge continue des ions a fourni une dérivation dont l'impédance a été comparable avec celle de la capacité. D'ailleurs, au-dessus de cette densité, sans un capillaire « Luggin » comme l'électrode de référence, la polarisation de concentration est devenue sensible.

Normalement, la résistance entre l'électrode de référence et la cathode est environ 500 ohms, mais cela dépend un peu de la dimension de la cathode. L'aire de la cathode est calculée dans l'hypothèse que la valeur presque constante qu'atteint la capacité sur une grande étendue de potentiels d'électrodes dans la solution pure est 19 μ F/cm² et les autres capacités et densités de courants sont calculées sur cette assomption.

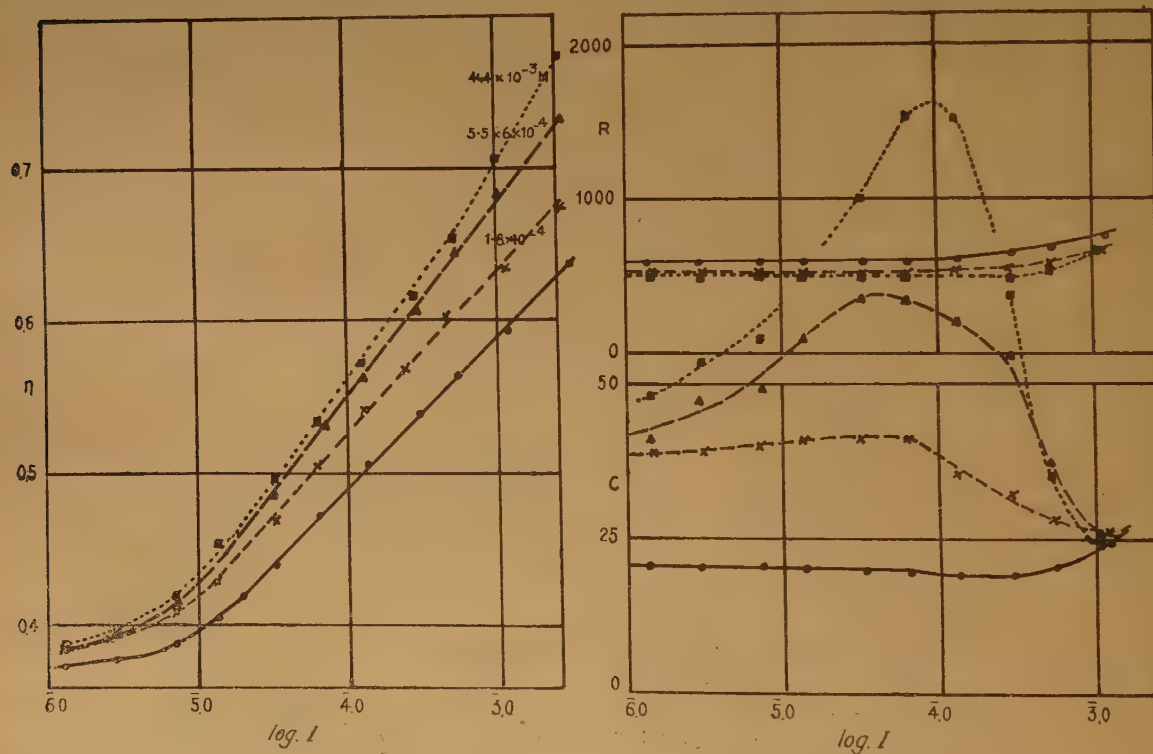
Les résultats sont tracés en portant en ordonnée le potentiel de l'électrode par rapport à l'électrode calomel normal, la capacité de l'électrode en μF/cm² et la résistance de la solution entre l'électrode de référence et la cathode, et en abscisse le logarithme de la densité du courant en amp/cm².

Résultats.

Le Nickel. — La ligne de Tafel, $-\eta = a + b \log i$, pour Ni est normale ($b = 0{,}095$ et la surtension à 10^{-4} amp/cm² est 0,23 volts). Sauf qu'aux courants



Figures 2*a* et 2*b*. — Le nickel en présence de l'alcool caproïque.



Figures 3*a* et 3*b*. — Le nickel en présence de l'acide toluène sulfonique.

les plus bas la surtension va vers une valeur limite, déterminée par la vitesse de la dissolution des ions de nickel de l'électrode.

L'alcool caproïque et l'acide caproïque ont peu d'effet même dans une solution saturée. La surtension s'est augmentée de 30-40 mV, la résistance de la solution s'est agrandie un peu et la capacité de l'électrode est diminuée faiblement.

L'amine hexylique a un effet sensible seulement quand elle est présente à une concentration supérieure à 3.10^{-4} molaire et après cela l'effet est très sensible. La surtension s'est agrandie par 80 mV à 10^{-5} amp/cm² et 160 mV à 10^{-3} amp/cm² quand la concentration est 6×10^{-3} molaire. En même temps la résistance de la solution est augmentée. La capacité ne change pas aux densités de courant les plus basses et elle est réduite à 9,5 μ F/cm² aux densités de courant plus grandes. Les courbes de capacité montrent des maxima aux densités de courant intermédiaires.

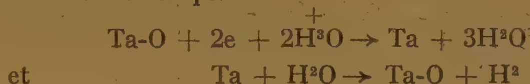
L'acide toluène sulfonique se comporte inversement. La surtension est moins touchée et les mesures de capacité montrent que l'acide est adsorbé sensiblement aux densités de courant plus basses où la capacité de l'électrode s'est agrandie à 30-40 μ F/cm². Aux densités de courant les plus grandes la capacité est normale et elle traverse un maximum prononcé aux valeurs intermédiaires.

Le Tungstène. — Le tungstène est très dur et fragile et quand on a coupé les électrodes aux dimensions désirées, d'habitude elles se sont brisées. Les figures formées de cette façon font que les aires des électrodes sont grandes et variables. Aussi elles étaient difficiles à nettoyer. Ainsi les résultats qu'on a obtenus n'étaient pas exacts, mais le tungstène s'est comporté comme le nickel ($b = 0,097$ et la surtension à 10^{-4} amp/cm² est 0,32 volts).

L'argent. — Comme sur tous les métaux qui montrent une surtension basse, la ligne de TAFEL sur l'argent n'est pas toute droite ($b \simeq 0,05$ et la surtension à 10^{-4} amp/cm² est 0,16 volts). L'alcool caproïque et l'acide caproïque ont peu d'effet sur la surtension aux densités de courant grandes, mais un peu plus aux courants les plus bas. Bien qu'ils soient adsorbés plus fort sur les électrodes qui ont été salies avant. L'amine hexylique agrandit la surtension et réduit la capacité à toutes les densités de courant, bien que l'effet soit plus grand aux courants les plus élevés.

L'acide toluène sulfonique a peu d'effet aux concentrations inférieures à 4×10^{-3} molaire. Au-dessus de cette concentration la surtension est agrandie d'une façon marquée (par 100 mV à une concentration de 9×10- molaire.)

Le tantale. — L'inclinaison de la ligne de TAFEL est deux fois normale ($b = 0,20$ et la surtension à 10^{-4} amp/cm² est 0,47 volts). Les valeurs qu'on a obtenues pour la résistance électrique et la capacité de l'électrode montrent la raison pour cette anomalie. La capacité s'agrandit vite d'une valeur presque constante, qu'on a supposée être 19 μ F/cm², aux valeurs très élevées, au moins 150 μ F/cm², aux densités de courant les plus grandes. En même temps la résistance tombe d'environ 2.000 ohms aux valeurs normales. On ne peut expliquer cela que par la supposition que l'électrode de tantale est couverte par une couche épaisse d'oxyde aux densités de courant basses, couche réduite progressivement aux densités de courant les plus grandes. Puisqu'elle est reformée et réduite encore reproductiblement, la couche n'est pas d'oxyde qu'on n'a pas réduite, mais elle joue un rôle à la décharge des ions d'hydrogène par un mécanisme tel que



$$Ta\text{-}O + 2e + 2H^{3}\overset{+}{O} \rightarrow Ta + 3H^{2}O$$

et

$$Ta + H^{2}O \rightarrow Ta\text{-}O + H^{2}$$

Puisque la surface se compose d'une couche d'oxyde fort épaisse qui est remuée et reformée sans cesse, on ne s'attend pas à ce que les substances capillaire-actives soient adsorbées. On a confirmé cela expérimentalement. L'alcool caproïque et l'acide caproïque agrandissent la surtension par moins de 5 mV, tandis que l'amine hexylique et l'acide toluène sulfonique diminuent la surtension un peu, probablement en élevant le nombre des donneurs de protons dans la couche double. Toutes ces substances ne changent pas la résistance ni la capacité de l'électrode.

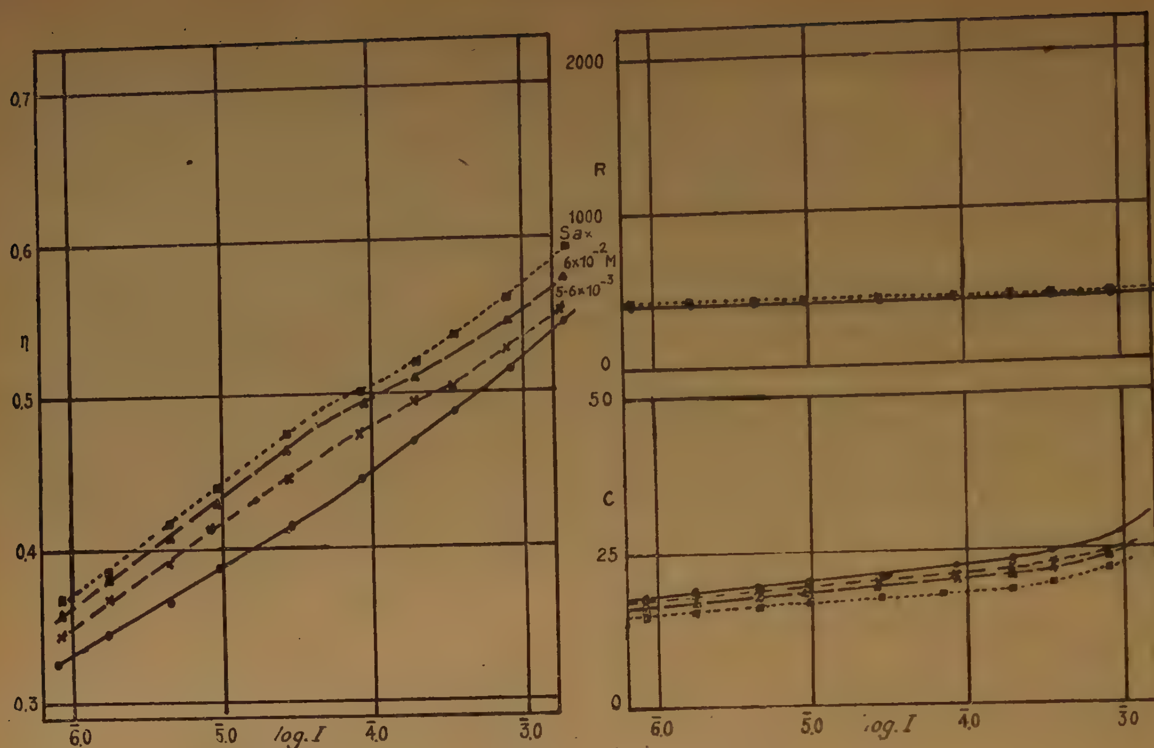
L'or. — On n'a obtenu que des résultats préliminaires sur l'or, mais il semble que l'amine hexylique n'est pas adsorbée tandis que l'alcool caproïque l'est fortement.

Les expériences plus récentes ont montré que l'amine hexylique est adsorbée sur une électrode d'or. Ainsi le null-point d'or est plus positif que le potentiel réversible d'hydrogène.

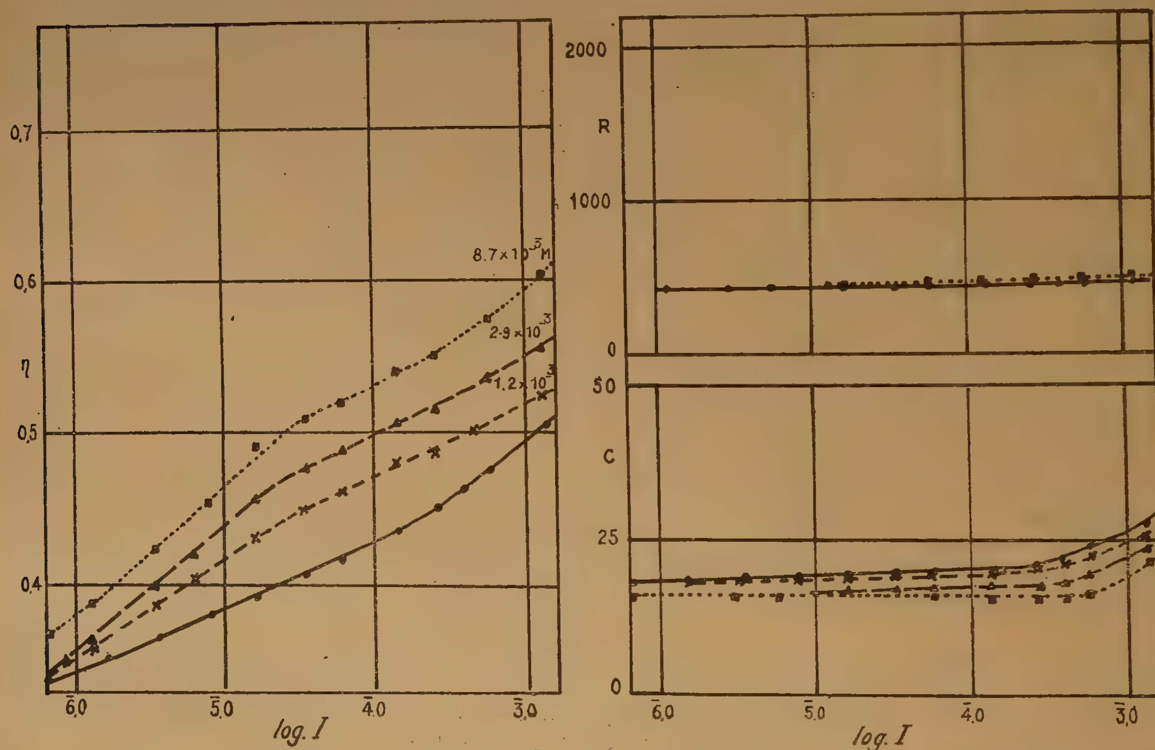
Discussion.

Tant qu'elle reste en solution, une substance capillaire-active ne peut pas affecter la surtension de l'hydrogène par un déplacement des ions d'hydrogène de la couche double. BOWDEN et RIDEAL [6] ont démontré que le nombre des ions qui constitue une telle couche est faible et aussi, à moins qu'une couche condensée ne soit formée, l'adsorbate ne déplacera pas une grosse fraction des ions, et l'effet sur la surtension et la cap ité serait relativement petit.

C'est seulement l'adsorption sur l'électrode de métal qui peut bloquer la décharge des ions d'hydro-



Figures 4*a* et 4*b*. — L'argent en présence de l'acide caproïque.



Figures 5*a* et 5*b*. — L'argent en présence du chlorhydrate de l'amine hexylique.

gène, et par l'insertion d'une couche épaisse entre l'électrode et sa couche double elle peut réduire la capacité de l'électrode jusqu'aux valeurs basses qu'on observe avec le mercure.

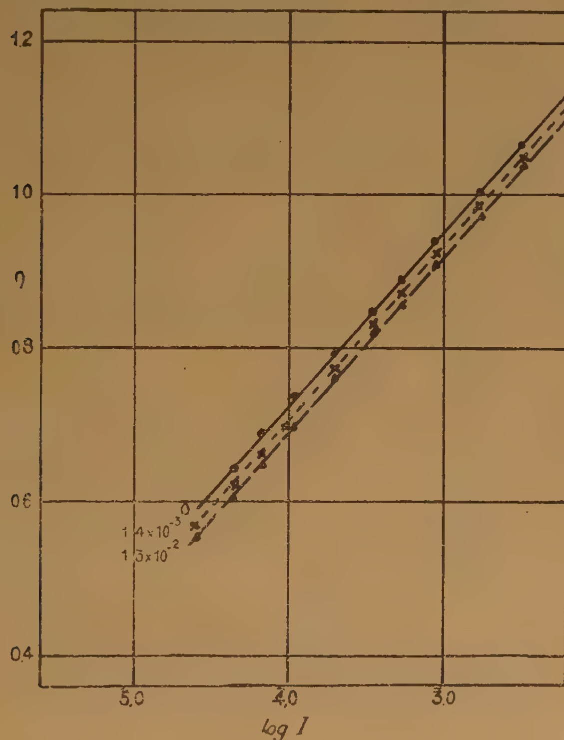
Quand le métal est plus négatif que le « null-point » potentiel, l'activité capillaire de l'amine hexylique s'est agrandie sensiblement par la charge sur l'ion, et, aux potentiels plus positifs que le « null-point », l'ion de l'acide sulfonique serait attiré d'une manière identique. Au « null-point », pour une concentration fixée de l'adsorbate, la quantité d'adsorption et, aussi, la quantité de la surface couverte d'hydrogène changeraient rapidement avec le potentiel de l'électrode. La quantité d'électricité nécessaire pour décharger, ou pour ioniser, l'hydrogène de la surface produira un maximum sur les courbes des capacités observées.

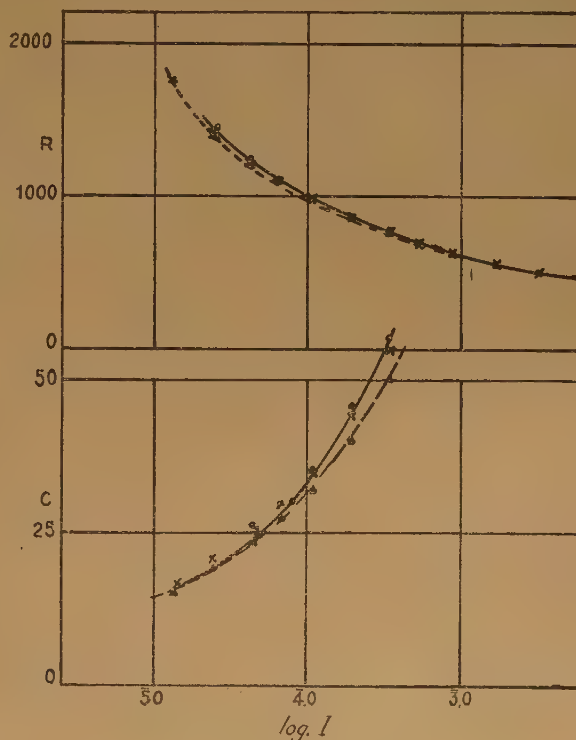
On conclut, de la position de ces maxima, que le « null-point » pour Ni est environ — 0,45 à 0,5 volts, opposé à l'électrode calomel normal.

Les valeurs élevées de la capacité qu'on observe quand l'anion de l'acide toluène sulfonique est adsorbé aux potentiels moins négatifs doivent être attribuées à la capacité de cet ion de s'approcher plus près de l'électrode que les ions de chlorure et d'hydrogène qui se trouvent normalement dans la couche double.

Rapporté à l'électrode calomel normal, le « null-point » de l'argent se trouve à 0,2 volts environ et ainsi l'amine est adsorbée sur la série entière des potentiels examinés et l'anion de l'acide n'est point adsorbé. L'adsorption qu'on remarque en se servant de l'acide toluène sulfonique a lieu aux concentrations plus élevées que celles qui sont nécessaires en se servant de nickel et l'adsorption produit une diminution de la capacité de l'électrode. Ainsi l'adsorption est due à l'acide non ionisé. L'influence plus grande de cet acide sur la surtension, comparée à celle que produit l'acide caproïque, peut être attribuée au noyau aromatique.

L'effet produit par l'acide caproïque et l'alcool caproïque sur la surtension est petit, indication qu'ils ne sont pas adsorbés. On sait que l'hydrogène et l'oxygène sont tous les deux fortement adsorbés sur le nickel, et par conséquent, l'alcool caproïque et l'acide caproïque ne peuvent pas déplacer l'hydrogène adsorbé. D'autre part, l'hydrogène et l'oxygène ne sont qu'adsorbés faiblement sur le mercure, et tandis que le potentiel chimique de l'hydrogène peut être assez élevé, aux potentiels négatifs, pour déplacer l'eau adsorbée et pour produire une couche chimi-adsorbée d'hydrogène, cet hydrogène peut être attaché si faiblement qu'une substance telle que l'alcool caproïque peut le déplacer.





Figures 6*a* et 6*b*. — Le tantale en présence de l'acide toluène sulfonique.

Aux courants à haute densité l'argent se conduit comme le nickel sauf qu'aux potentiels moins négatifs la surtension est plus élevée (de 60 mV comparé de 30 mV) et il est possible que de l'adsorption a lieu. Cette adsorption serait, presque certainement, plus grande si le potentiel réversible d'hydrogène n'était pas si négatif au potentiel « null-point ».

La chaleur de formation de l'oxyde de tantale est 100 kcal/gm par atome d'oxygène comparée à 58 kcal/gm atom. pour l'oxyde de nickel. Sur le nickel la chaleur d'adsorption d'oxygène est aussi 58 kcal/gm atom. et les chaleurs d'adsorption de l'hydrogène sur Ta et Ni dont 13 kcal/gm. atom. ([8]). Si la chaleur d'adsorption d'oxygène sur tantale est environ 100 kcal/atom. gm., on calculerait que la surtension d'hydrogène serait plus grande sur tantale que celle sur nickel par environ 0,6 volts. Aux courants à haute densité quand on a réduit la couche d'oxyde, celle-là devient possible (la différence est environ 0,5 volt à 4×10^{-3} amp/cm²), mais aux courants plus bas que ceux que nous avons examinés nous avons trouvé que l'hydrogène est déchargé aux potentiels moins négatifs par un mécanisme tout à fait différent.

La résistance de la couche d'oxyde aux courants à basse densité (environ 35 ohms/cm²) indique qu'elle est assez épaisse. Parce qu'elle est réduite aux courants à haute densité beaucoup plus rapidement que peuvent diffuser les atomes d'oxygène par la structure du cristal, l'oxyde ne peut pas être réduit doucement et le tantale réduit doit rester dans une condition très poreuse. Ce fait, et la quantité d'électricité nécessaire pour réduire l'oxyde expliquent les hautes capacités observées aux courants aux densités élevées.

Je désire remercier M. le Professeur Rideal de son intérêt et pour beaucoup de suggestions pendant cette investigation.

King's College,
The Strand, Londres, W.C.2.

RÉFÉRENCES

(1) P. J. Hillson et E. K. Rideal. — *Proc. Roy. Soc.*, 1949, **199 A**, 295.
(2) G. Lippmann. — *Ann. Chim. Phys.*, 1875, **5**, 494.
(3) G. Gouy. — *Ann. Chim. Phys.*, 1903, **29**, 145 ; 1906, **8**, 291 ; 1906, **9**, 75.— *Ann. Physique*, 1916, **6**, 5 ; 1917, **7**, 129.
(4) M. Proskurnin et A. Frumkin. — *Trans. Far. Soc.*, 1935, **31**, 110.
(5) D. C. Grahame. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 301.
(6) F. P. Bowden et E. K. Rideal. — *Proc. Roy. Soc.*, 1928, **120 A**, 59.
(7) J. A. V. Butler. — *Electrocapillarity*, Methuen, 1940, p. 66.
(8) O. Beeck. — *Advances in Catalysis II*, Academic Press, 1950, p. 151.

DISCUSSION

Dr. Agar. — I wish to ask Dr. Hillson what he considers to be the nature of the forces that are responsible for the adsorption of organic molecules on electrodes — both bare metals and those covered by adsorbed layers of oxygen or hydrogen. Is the strength of these forces much smaller in the cases where a strongly adsorbed layer of O or H is already present ? And, finally, has Dr. Hillson any values for the energy of adsorption under the conditions of his experiments ?

Dr. Hillson. — In the case of hexyl alcohol and of undissociated caproic acid the molecules can only be adsorbed by Van der Waals forces whether the electrode is bare or covered with adsorbed hydrogen. It is because these forces are small that these substances are unable to displace hydrogen from metals on which hydrogen is strongly adsorbed and it is only on metals where the hydrogen has dispaced weakly bound oxygen or water and is itself weakly bound that it can be displaced. Hence it is only on these metals that these organic molecules can be adsorbed and affect the capacity and overpotential to a considerable extent.

Dr. Parsons. — Which metals does Dr. Hillson consider adsorb hydrogen sufficiently weakly that it may be replaced by the capillary active substances which he have studied ?

Dr. Hillson. — In aqueous solution we have postulated that the hydrogen overpotential is determined primarily by the negative potential required to displace adsorbed oxygen or water by hydrogen. If the electrode is poisoned by a substance which is adsorbed more strongly than oxygen it is necessary to make the electrode still more negative in order to displace it by hydrogen. The increase in the overpotential is determined by the difference in the energies of adsorption of oxygen and the poison. If this is known the increase in overpotential can be calculated.

The activity of the adsorbed hydrogen is related directly to the overpotential. The extent to which this hydrogen will penetrate into the bulb of the metal naturally depends first on its activity (i.e. on the overpotential) and second on the crystalline structure of the metal.

Professeur Van Rysselberghe. — Avez-vous examiné si les suppresseurs du maximum de l'oxygène en polarographie se comportent, dans vos expériences, d'une manière différente de celle des substances adsorbables qui n'affectent pas ce maximum de l'oxygène ?

Dr. Hillson. — Work on the suppression of adsorption maxima in polarography and on the effect of capillary active substances on the surface tension of mercury has shown that a large number of substances are strongly adsorbed on it. Hence the species normally present on a mercury surface are weakly adsorbed and easily displaced. Work is now in progress on the effect of these substances on the capacity of the electrode and on the overpotential. Preliminary results indicate that adsorption normally leads to a reduction, and not an increase, in the overpotential. This means that adsorption catalyses the electrode reaction instead of inhibiting it. It may be, therefore, that the electrode reaction on mercury is different from that on the other metals studied but a more detailed discussion must await the completion of the present investigations.

DISCUSSION GÉNÉRALE

Professeur E. Darmois. — Des travaux effectués dans le laboratoire de M. Chaudron sur le chargement électrolytique de métaux par l'hydrogène montrent des sursaturations considérables en gaz ; elles nous semblent assez difficiles à réconcilier avec une adsorption superficielle du gaz ; elles seraient plus faciles à expliquer avec une formation directe de l'hydrogène dans le métal.

Professeur Audubert. — La conception de M. Darmois ne met sans doute pas en cause les formules proposées car il ne s'agit là que de formalisme. Il y a bien probablement un mécanisme complexe à la fois superficiel et profond correspondant à un champ de concentration en protons. L'expérience, en effet, donne à la fois raison à ces deux façons de voir : la surtension sur platine platiné, le mécanisme de la polarisation par l'hydrogène sont en faveur d'une action de structure de la surface, cependant que les arguments de M. Darmois et de Mlle Sutra imposent l'idée qu'il y a pénétration de protons.

Dr. Parsons. — I should like to call attention to a purely experimental matter-that of preparing electrodes in a pure and reproducible state. I would suggest that the most satisfactory method yet developed is that of Bockris and coworkers, described in a preliminary form by Bockris and Conway (*J. Sci. Inst.*, 1948, 19 **A,** 23) Briefly the electrode in wire form is heated in a stream of purified hydrogen and sealed into a thin glass bulb in which it is maintained in a hydrogen atmosphere during the preparation of the solutions. The bulb is broken inside the cell, after deoxygenation and preelectrolysis of the solution.

In connection with this problem it is intercaling to note the difference between the results obtained by Hillson using tantalum electrodes and those obtained by Bockris and myself a few years ago (*Trans. Faraday Soc.*, 1948, 44, 860) using tantalum electrodes prepared essentially as described above except that hydrogen was replaced by argon.

Dr. Hillson. — We have shown that a tantalum electrode at which hydrogen is being evolved is covered which a thick oxide layer at low current densities. The thickness of this layer depends on the relative rates of its reduction (i. e. on the current density) and its reformation. In this case the overpotential would depend in an extreme manner on the physical state of the metal and hence of the oxide layer formed on it and also on the size of the electrode. The attainment of a steady overpotential is also very slow at low overpotentials, when the oxide layer is very thick.

At high current densities, the reduction of this layer leaves a very rough surface which is not very reproducible and would lead to considerable differences in the overpotential between different workers. The absence of the adsorption of capillary active substances shows that poisoning, in the normal sense would have comparatively little effect.

It is to be noted that on the other, uncomplicated, electrodes the values of the overpotentials obtained are in close agreement with the best values obtained in the pure solutions.

Professeur Van Rysselberghe. — A propos des remarques de MM. Audubert et Darmois, j'aimerais signaler que dans la théorie que j'ai présentée hier, un calcul de l'équilibre possible entre hydrogène atomique et moléculaire à la surface même ou dans une phase en volume contiguë dans le métal se présenterait formellement de la même manière dans ces deux cas. Les fortes concentrations d'hydrogène en volume signalées par M. Darmois pour certains métaux seraient d'accord avec les calculs esquissés hier. Ceci me semble indiquer la plausibilité d'un équilibre $H — H_2$ dans le métal pour certains cas, avec irréversibilité repoussée finalement au tout dernier stade du processus d'électrolyse, celui du dégagement de l'hydrogène moléculaire gazeux.

Professeur Defay. — Il me paraît probable qu'il peut y avoir à la fois adsorption des protons à la surface du métal, comme on l'admet généralement et dissolution des protons dans le métal comme le pense M. Darmois. Le potentiel devant être à peu près constant à l'intérieur du métal, la pénétration des protons en profondeur dans le métal ne peut guère être attribuée à un gradient du potentiel électrique. L'explication la plus simple serait de considérer qu'ils y diffusent parce que la concentration des protons dissous dans le métal est plus faible que celle qui pourrait être en équilibre avec la phase superficielle de protons adsorbés.

M. Viallard. — Il y a une quinzaine d'années, deux auteurs japonais Horiuti et Okamoto (*Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res.*, 1936, 30, 151), ont mis en relief, par une étude de l'effet de la polarisation anodique en liaison avec le facteur de séparation isotopique, le rôle du complexe métal-hydrogène et l'influence de la structure superficielle du métal dans le mécanisme de dégagement de l'hydrogène à la surface de l'électrode métallique.

La communication de Mlle Sutra, celle de M. P. Van Rysselberghe et l'intervention de M. Darmois, ont souligné d'une manière particulièrement significative, combien il est important, en ce qui concerne l'analyse de la surtension d'hydrogène, de tenir le plus grand compte des phénomènes dont la surface même du métal constituant l'électrode est le siège. A ce propos, je ferai mention d'observations faites dans un autre domaine , celui des réactions entre l'hydrogène gazeux et les métaux à hydrures non salins.

Lorsque de l'hydrogène pur est mis en présence de cérium, à la température ordinaire, aucun phénomène sensible ne s'observe généralement. Il arrive cependant qu'une réaction démarre après un certain temps de contact. Pendant ce laps de temps, qualifié par certains auteurs de période d'induction, se développe vraisemblablement un processus d'activation mettant en jeu les processus élémentaires suivants. :

a) formation d'un complexe superficiel métal-hydrogène, par adsorption activée ;

b) décomposition du complexe avec migration d'atomes d'hydrogènes vers l'intérieur du métal par déplacement d'équilibre.

Par le jeu de ces processus, la structure superficielle du métal se trouve modifiée, cependant que la réaction progresse. Dans le cas du cérium, l'analyse formelle du phénomène est rendue difficile par l'autoaccélération thermique de la réaction.

L'hydruration du gadolinium, qui a lieu à température plus élevée, procède beaucoup plus lentement, et l'analyse formelle de son évolution dans des conditions isothermes permet, sur la base du mécanisme invoqué ci-dessus, de rendre compte, au moins qualitativement, de son aspect cinétique, caractérisé par une phase initiale d'accélération de la réaction (R. Viallard, *Ann. Chim.*, 1945, 20, 1).

De telles observations, comme d'ailleurs toutes celles qui se rattachent à la formation d'hydrures avec les métaux de transition ou du groupe des terres rares, doivent, à mon avis, apporter aux théoriciens autant d'informations sur les facteurs qui conditionnent la dépendance entre la surtension d'hydrogène et les propriétés spécifiques du métal.

M. Bonnemay. — Quand on étudie la surtension de l'hydrogène sur électrode de platine platiné, on constate un effet de structure superficielle extrêmement net.

Une telle électrode, légèrement empoisonnée par du chlore, par exemple, donne une courbe de surtension extrêmement différente de la courbe qui correspond à l'électrode saine (la surtension étant plus faible dans ce dernier cas) et cela même si l'empoisonnement de l'électrode est assez faible pour que son potentiel à l'équilibre n'ait varié que de quelques dixièmes de millivolts.

Il semble donc que la pénétration de l'hydrogène dans le métal sous forme protonique ou autre soit liée d'une manière étroite à la structure superficielle.

Dr. Hillson. — During the electrodeposition of hydrogen considerable amounts are dissolved in metals which are not normally considered good solvents for it. For exemple, if a copper cathode is heated after it has been used for prolonged electrolysis large quantities of atomic hydrogen are seen to diffuse to the surface of the electrode where they recombine, heating spots to white heat for a time. Afterwards the copper electrode is found to be considerably « blistered ».

Dr. Parsons. — In connection with the question of diffusion of hydrogen through the bulb of the metal I should like to call attention to the work of Fischer and Heiling. These workers studied the effect of the current density passed through one side of a sheet electrode of iron on the potentials of *both* sides of the electrode. In comparatively unpurified solutions they observed that the Tafel equation for the polarised side had a slope close to 2RT/F corresponding to the discharge reaction being rate determining. On the unpolarised side of the electrode the slope of the Tafel equation was $\frac{RT}{2F}$ as expected since no discharge process is occuring and the combination of hydrogen atoms must be rate determining.

It is interesting to note that this transfer of overpotential disappears when the solutions are further purified (private communication Fischer). Similar observation have been made by Fleischman at Imperial College in London. It seems probable that diffusion at an appreciable rate into these electrodes occurs only when the energy levels of the adsorbed hydrogen on the electrode are raised by adsorbed foreign matter as described in my paper to this discussion. For palladium electrodes however it appears from the results of Frumkin and Aladjalova that the transfer occurs even for electrodes in contact with pure solutions.

M. Piontelli. — Je crois particulièrement utile de terminer cette discussion sur les phénomènes de surtension d'hydrogène avec des remarques comme celle que M. Parsons vient d'exposer, concernant la technique des méthodes de détermination expérimentale.

La préparation des électrodes et de la solution sont sans doute les points essentiels, mais il serait bon de parvenir à une certaine standardisation aussi pour ce qui concerne la forme des cellules, la disposition des électrodes, la forme et la disposition du capillaire de Haber-Luggin.

Nous-mêmes, nous avons longuement étudié à Milan les possibilités d'erreurs qu'on introduit dans les mesures avec des arrangements non rationnels, et de toute façon une standardisation semblerait aussi nécessaire pour rendre comparables entre elles les données des différents auteurs.

THE HYDROGEN ELECTRODE FUNCTION OF GLASS MEMBRANES.

by W. H. BECK and W. F. K. WYNNE-JONES
Laboratories of Physical Chemistry, King's College, Newcastle upon Tyne, 1.

It is generally assumed that the glass electrode functions as a hydrogen electrode only within a restricted range of acidity and in aqueous solution. There are various theories of the mechanism of the hydrogen electrode function of glass membranes but almost all of them predict departures from a strict hydrogen electrode function. A theory which has been widely accepted is that of Dole (1) according to which the glass electrode, in solutions of which the activity of water differs from unity, exhibits an error given by

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln a_{H_2O} \qquad (1)$$

Dole considered that this equation agreed with his own data for the errors of Corning 015 glass electrodes in ethanol-water mixtures, and in strongly acid and strong salt solutions in water (1). These results are shown in fig. 1 in which the errors in the various solutions are plotted against the logarithm of the activity of water in these solutions and the straight line represents equation (1). However the agreement is seen to be only very approximate and indeed the theoretical line is not the best line through the experimental points. Dole's later results (2) for the errors of Corning 015 electrodes in aqueous sulphuric acid solutions at 50° C. are shown in fig. 2. At first sight they reveal a much closer agreement with the theory but in fact each point of fig. 2 is the mean of several determinations. When the results of the individual measurements are examined (fig. 3) the majority of them are seen to differ considerably from the values predicted by equation (1) and represented in this figure by the curved line.

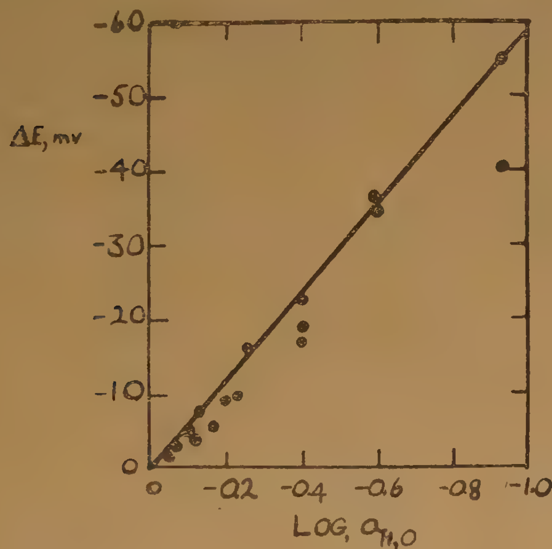


FIG. 1

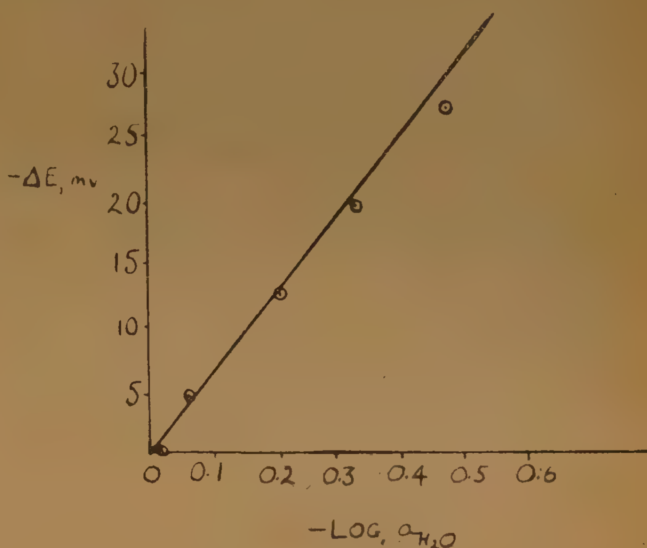


FIG. 2

No more satisfactory confirmation of Dole's theory has subsequently been obtained. On the contrary, several results in definite disagreement with it have since been reported in the literature. The first of these were by HUBBARD, HAMILTON and FINN (3) who claim to have repeatedly made Corning 015 electrodes showing no definite errors in aqueous sulphuric acid solutions up to 10 N although the same electrodes showed large errors in aqueous hydrochloric acid solutions. This is illustrated by

their data for one electrode in table 1. More recently the acid errors of the glass electrode have been measured by SINCLAIR and MARTELL ([4]).

TABLE 1

E. M. F. Between the Hydrogen and Corning 015 Glass Electrodes in HCl and H_2SO_4 Solutions

Normality of solutions (approx.)	HCl Solutions	H_2SO_4 Solutions
0.001	0.218	0.215
0.01	0.218	0.217
0.1	0.216	0.217
1.0	0.213	0.215
5.0	0.194	.....
10.0	0.175	0.217

using electrodes made from various glasses including Corning 015.

Firstly, the errors in hydrochloric and sulphuric acid solutions did not agree quantitatively with those predicted by equation (1).

Secondly, the behaviour of the electrodes in the strongly acid solutions was distinctly different from that in the dilute acid solutions. Thus, whereas the potentials in the solutions up to about 1 N were steady and reproducible, those in the more concentrated solutions were non-reproducible and drifted steadily towards more negative values. This is illustrated by their data in table 2, for a Corning 015 glass electrode and an electrode made from a hard glass (D_u) with the composition : SiO_2, 56.8 % ; CaO, 2.6 % ; Na_2O, 23.4 % ; Al_2O_3, 17 .2%.

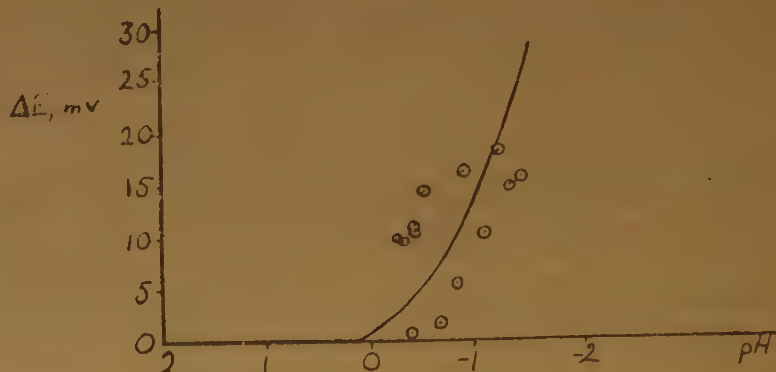


FIG. 3

The e. m. f.'s recorded in this table were the potential differences between the glass and hydrogen electrodes dipping in the same solution. The drift of the e. m. f.'s for both types of glass electrode in 5 N HCl contrasts with the steady e. m. f.'s in the more dilute solutions. It can also be seen that the errors after 16 hours immersion in 5 N HCl are greater than that predicted by equation (1), enormously so, for the Corning 015 electrode. In fact for all Corning 015 electrodes tested in 5 N HCl SINCLAIR and

TABLE 2

Drift of the Potential of the Glass Electrode in Strongly Acid Aqueous Solutions

Time	015 — 14 (volt)	D_u — 2 (volt)	Time	015-14 (volt)	D_u — 2 (volt)
	0.01 N HCl			5 N HCl	
12.00 p.m.	0.3517	0.352 ± 0.001	7.55 p.m.	0.3187	0.343 ± 0.001
1.15 p.m.	0.3517	0.352 ± 0.001	8.45 p.m.	0.3014	0.340 ± 0.001
2.00 p.m.	0.3518	0.352 ± 0.001	9.30 p.m.	0.2933	0.338 ± 0.001
			10.15 p.m.	0.2880	0.337 ± 0.001
	0.1 N HCl		10.05 a.m.	0.2512	0.334 ± 0.001
3.15 p.m.	0.3516	0.352 ± 0.001	10.30 a.m.	0.2506	0.335 ± 0.001
3.50 p.m.	0.3515	0.352 ± 0.001	11.00 a.m.	0.2500	0.335 ± 0.001
	1.0 N HCl			Buffer Solution pH 4	
5.45 p.m.	0.3498	0.350 ± 0.001	1.25 p.m.	0.3494	—
6.25 p.m.	0.3497	0.349 ± 0.001	2.25 p.m.	0.3501	—
6.55 p.m.	0.3497	0.349 ± 0.001	3.00 p.m.	0.3504	—
7.25 p.m.	0.3497	0.349 ± 0.001	3.30 p.m.	0.3505	—

	1 N HCl		5 N HCl	
	015-14	D_u — 2	015-14	D_u — 2
Error observed	— 2.1 m. V	— 3 m. V	— 101.8 m. V	— 17 m. V
$(RT/F) \ln a_{H_2O}$	— 1.5 m. V		— 10.4 m. V	

MARTELL found that the errors after 3 hours immersion were already greater than the theoretically predicted values.

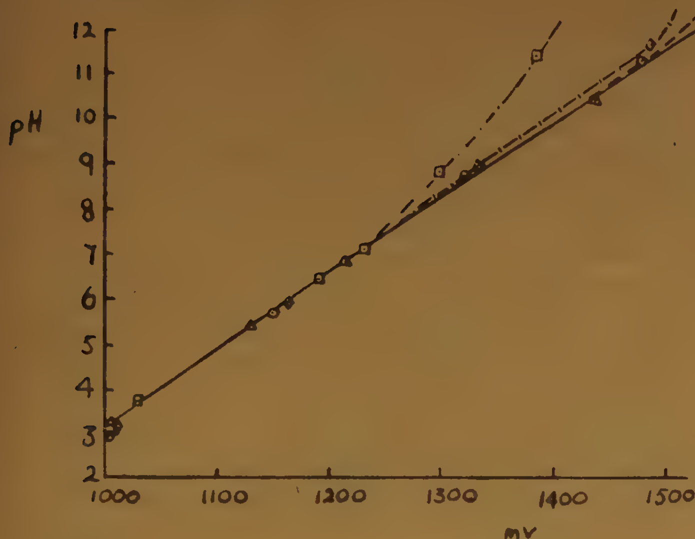


FIG 4.

Buffer solutions in △ water
○ 40 % ethanol
◊ 50 % ethanol
□ 70 % ethanol

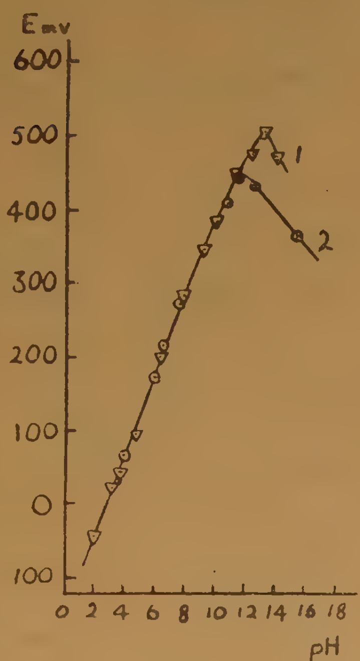


FIG. 5 1. WATER
2. 88·5 % ALCOHOL

Thirdly, when the electrodes were restored to the dilute acid solutions after immersion in the concentrated solution they regained their original potentials in the former solutions only slowly. Thus the data in table 2 show that the Corning 015 electrode had not completely regained its original potential in the buffer solution 4 hours after its long immersion in 5 N HCl.

We come finally to the work of IZMAILOV and COWORKERS ([5]) on the behaviour of the glass electrode in non-aqueous media. In this work IZMAILOV has used elec- trodes made from various glasses including Corning 015 and the similar Hughes glass and has examined their behaviour in ethanol-water, methanol-water, and acetone-water mixtures. His method was to measure the potential of the glass electrode in a series of buffer solutions in each sol- vent, using the saturated calomel as reference electrode. He also measured the pH of each solution by means of a hydrogen electrode dipping in it. From these experiments IZMAILOV claims to have found no water-activity error. Some of his results in the form in which he presented them are shown in figures 4 and 5. In figure 4 the potential of a HUGHES glass electrode in a series of buffer solutions in water, 40, 50 and 70 % ethanol by volume is plotted against the pH of the solutions. In figure 5, similar results are shown for a Corning 015 glass electrode in water and 88.5 % ethanol by volume.

The significant feature of these results is that for both types of electrode in the normal range of acidity, the experimental points for all solvents lie on the same straight line having the slope $2.3\,\frac{RT}{F}$. This can only mean, as IZMAILOV claims, that the potential of the glass electrode at normal acidities depends only on the acidity and is independent of the water activity. To prove this, we can express the results of figures 4 and 5 in the statement that at normal acidities, the potential of the glass electrode obeys the equation,

$$E = E^o + 2.3\,\frac{RT}{F}\,pH \qquad (2)$$

where E^o is independent of the medium, and the pH is calculated from the hydrogen electrode-calomel e. m. f. E_H by the usual equation

$$pH = \frac{E_H - E^o_H}{2.3\,\frac{RT}{F}} \qquad (3)$$

In equation (3) E^o_H is the E^o-value for the hydrogen-calomel cell in water. Equation (3) does not of course give a correct measure of the acidity of the non-aqueous solutions relative to the water standard, since E_H contains an unknown liquid junction potential E_x. However, the glass electrode potentials measured by IZMAILOV also contain the same liquid junction potential E_x. The true potential of the glass electrode, including that of the reference calo-

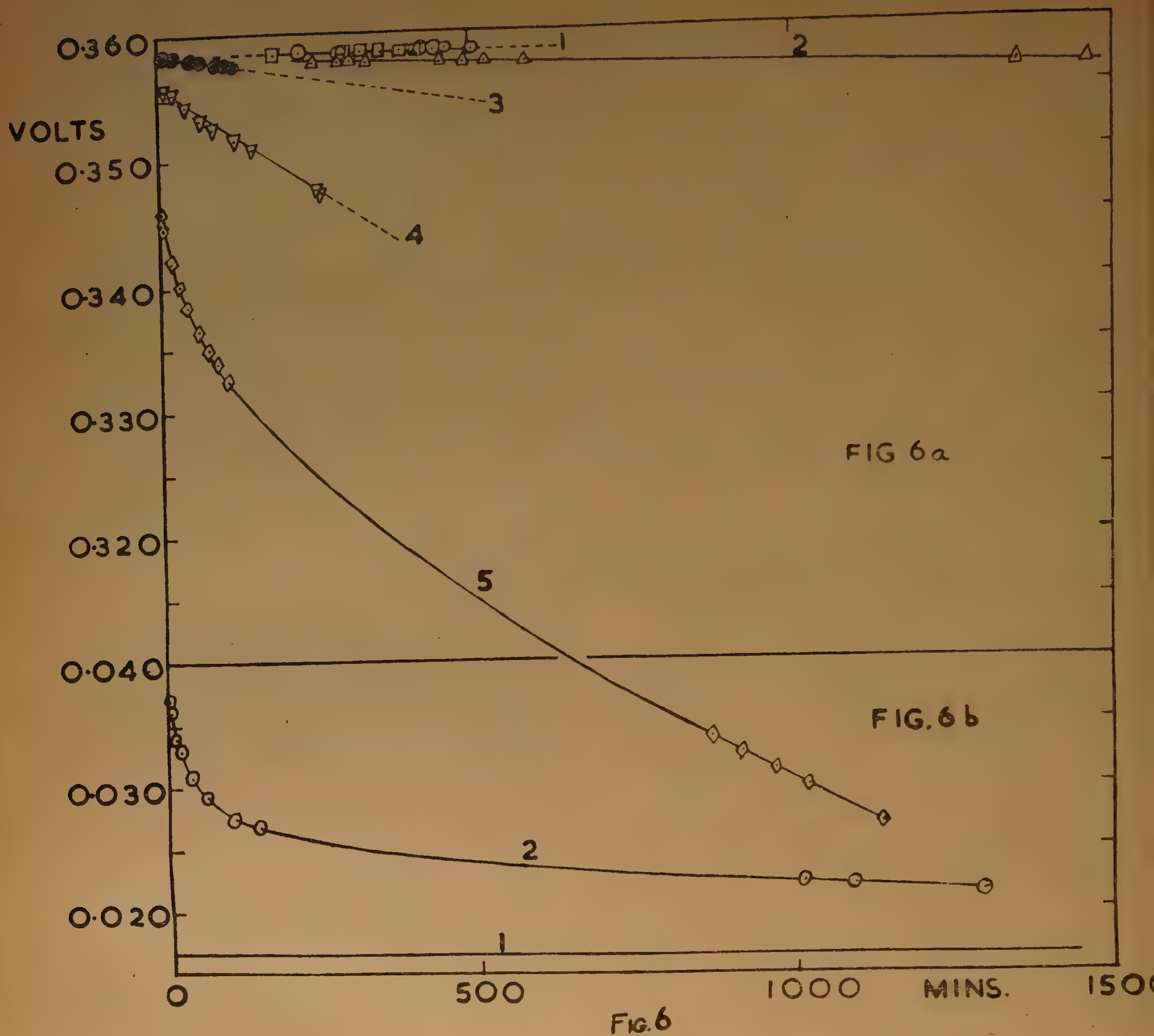


Fig. 6

(*a*) E.M.F. of cell : (Pt) H_2 | HCl | glass electrode

1. ○ Water ; □ 25 mole % ethanol ;
2. 50 mole % ethanol ;
3. 75 mole % ethanol ;
4. 95 mole % ethanol ;
5. Pure ethanol.

(*b*) E.M.F. of cell : glass electrode | 0,06 N HCl water | AgCl, $\overset{+}{Ag}$

1. Before run in pure ethanol ;
2. After run in pure ethanol.

mel electrode is therefore $E' = E - E_x$ and the true acidity is

$$pH' = \frac{E_H - E_x - E^o_H}{2.3\,\frac{RT}{F}} = pH - \frac{E_x}{2.3\,\frac{RT}{F}}$$

Substituting for E and pH in equation (2) we obtain,

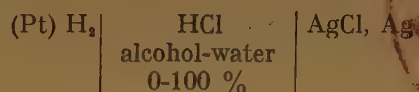
$$E + E_x = E^o + 2.3\,\frac{RT}{F}\left(pH' + \frac{E_x}{2.3\,\frac{RT}{F}}\right)$$

and therefore

$$E' = E^o + 2.3\,\frac{RT}{F}\,pH' \qquad (4)$$

This equation is identical in form with that for the potential of the hydrogen electrode and therefore the glass electrode is acting strictly as a hydrogen electrode. Identical results were obtained in 95 % ethanol by volume, absolute alcohol, 90 % methanol by volume, and 50, 70 and 90 % acetone by volume. Although Izmailov found no water-activity error therefore, he claims to have observed errors in strongly acid solutions in ethanol-water and in methanol-water, as in water itself. Like Sinclair and Martell however he found the potentials in the strongly acid region to be non-reproducible and subject to drift.

We have ourselves directly compared the hydrogen-electrode with electrodes of glass similar to Corning 015 in solutions of hydrochloric acid in various alcohol-water mixtures and in pure alcohol. Our cell included a silver, silver chloride electrode to provide a check on the reversibility of the hydrogen electrode, and our data were in fact in excellent agreement with the published data for the e. m. f. of the cell :



We have obtained the following results.

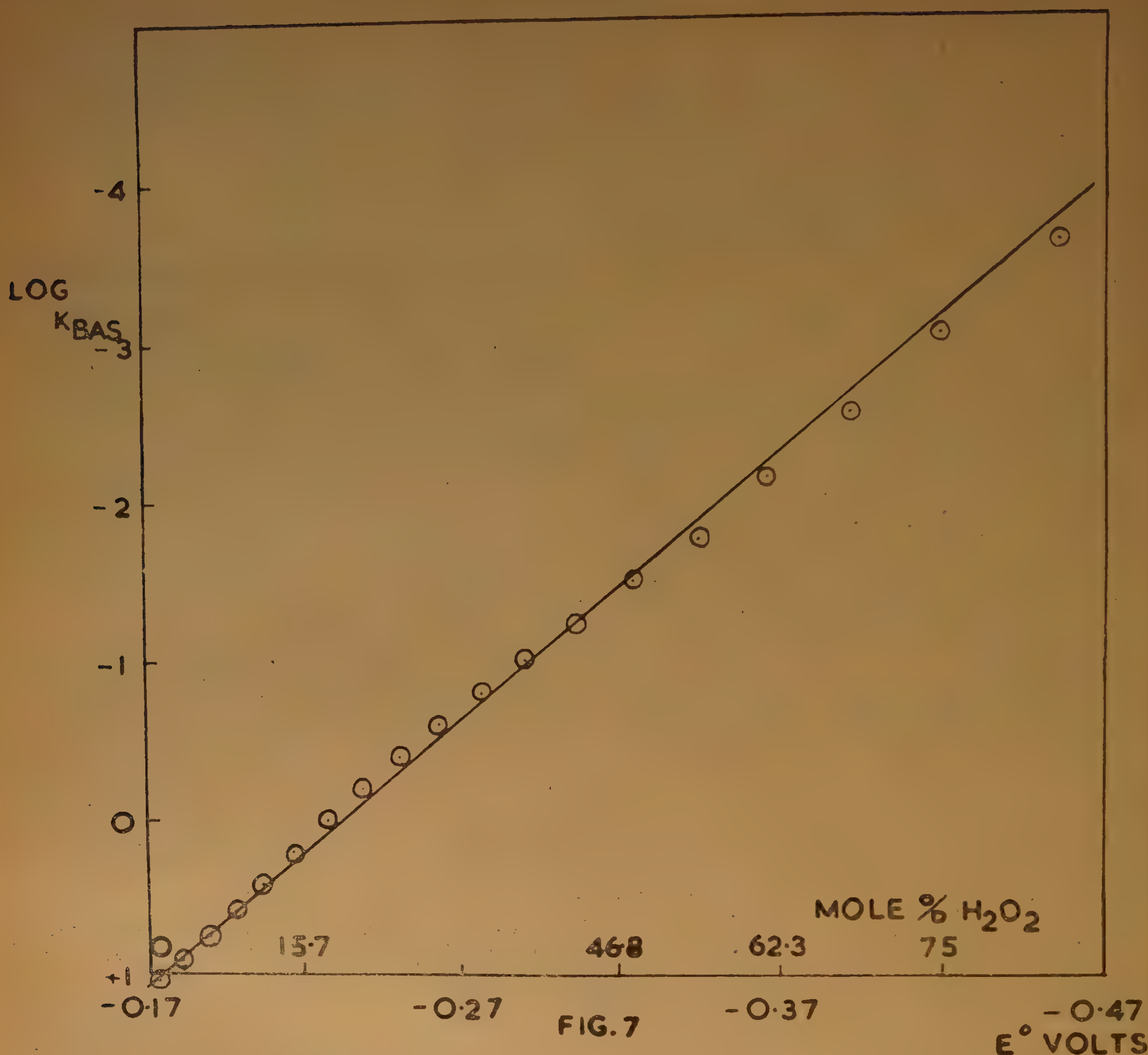
(1) The observed errors of the glass electrode, were without exception, much less than those predicted by equation (1) and were, in fact, zero in 25 and 75 mole % alcohol as table 3 shows. This table contains our results for the e. m. f. of the glass/hydrogen electrode cell in the various solvents, and the errors predicted by equation (1). The e. m. f. values for water, 25, and 50 mole % alcohol were those observed about 2-3 hr. after inserting the glass electrode in these solutions. Those for the remaining solvents were observed about 5 minutes after inserting the glass electrode, the hydrogen and silver chloride electrodes having previously been brought to equilibrium.

(2) The potentials in the more concentrated alcohol solutions depended on the time. The potential always changed in the same direction and more rapidly the higher the alcohol content of the solu-

Table 3

E. M. F. of Cell : (Pt) H_2 *| HCl | glass electrode, at 25° C. in water, 25, 50, 75, 95 mole % and pure alcohol*

Solvent	Concentrat. of HCl N-normality m-molality	E. M. F. (volt)	Mean E. M. F. (volt)	Observed error (m. V)	(RT/F)ln a H_2O (m. V)
Water	0.01 N	0.3579	0.3584		
	0.04 N	0.3586			
	0.06 N	0.3586			
25 mole %	0.01 m	0.3579	0.3581	— 0.3	— 5.1
	0.025 m	0.3584			
	0.05 m	0.3578			
	0.10 m	0.3582			
50 mole %	0.01 m	0.3562	0.3570	— 1.4	— 8.2
	0.05 m	0.3566			
	0.10 m	0.3581			
75 mole %	0.01 m	0.3585	0.3585	+ 0.1	— 18.1
95 mole %	0.10 m	0.3556	0.3556	— 2.8	— 60.0
pure ethanol	0.05 m	0.3459	0.3459	— 12.5	



E° of the glass electrode in mixtures of water and hydrogen peroxide as a function of the basicity.

tion (fig. 6). Since the first potential readings in 95 and 100 mole % alcohol were taken 5 min. after the glass electrode had been inserted in these solvents, and an appreciable fall of potential must already have occured, it is clear that the true initial potentials in these solvents would have shown a still smaller error than recorded in table 3. The same is true for the results for 50 mole % alcohol where the first readings of the potential of the glass electrode were not taken until about 2-3 hr. after the start of the runs. In 75 mole % alcohol where as figure 6 shows the change of potential was much slower than that in either 95 mole % or pure alcohol it is likely that the first reading taken 5 minutes after the start of the run did not differ appreciably from the true initial potential in that solvent. Similarly in 25 mole % alcohol where the potential was independent of the time, the observed potential is also

the true initial potential in that solvent. We believe therefore that the true initial potential in all solvents would exhibit no error at all.

(3) Finally we measured the potential of the glass electrode against a silver, silver chloride electrode in 0.06 N HCl in water just before and just after the runs in 75 mole % and more concentrated alcohol solutions. The observed differences between the potential in the aqueous solution before and after the runs in the alcohol solutions are compared with the observed change of potential from beginning to end of the runs in the alcohol solutions, in table 4. The changes of potential in water and in the alcohol solution are seen firstly to have the same sign; secondly, for 75 mole % alcohol, they are equal in magnitude; thirdly, the change in water was approximately 50 % of the change in 95 mole % and pure alcohol.

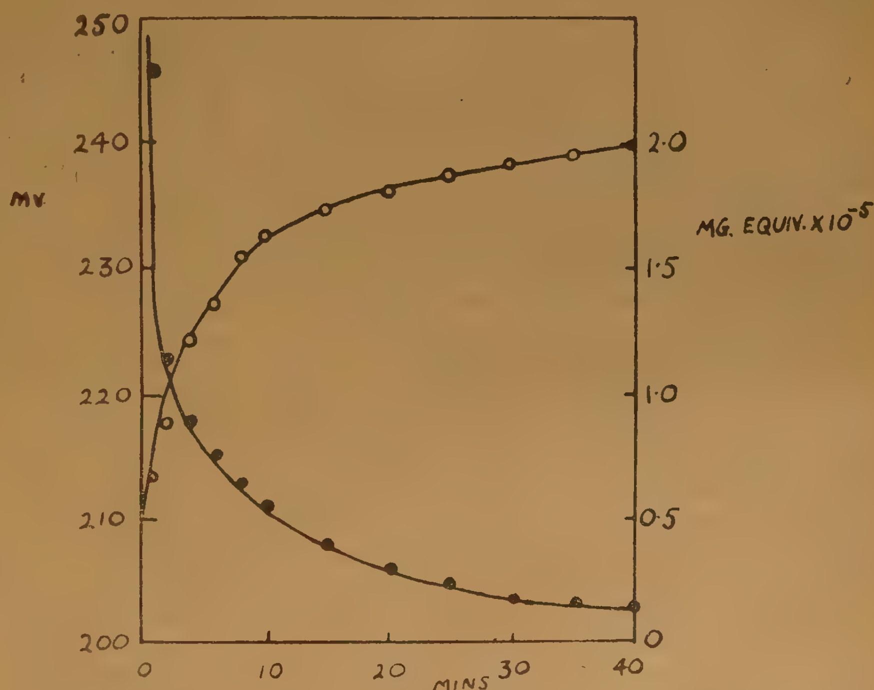
TABLE 4

Solvent	Concentration of HCl (m)	Observed change of potential in the alcohol solutions (m.V)	Observed change of potential in 0.06 N HCl in water (m.V)
75 mole %	0.01	— 0.9	— 0.95
95 mole %	0.10	— 2.2	— 1.7
pure ethanol ...	0.05	— 49.2	— 20.6

The whole potential change in 75 mole % alcohol is therefore seen to be simply an asymmetry potential change, while at least a considerable part of the change in 95 mole % and pure alcohol has the same cause. Indeed it is very probable that the change of potential in the latter two solvents was also wholly an asymmetry potential change for we have found that the potential in water after the runs in the alcohol solutions depended on the time. This change of potential was more rapid the higher the alcohol content of the solution from which the electrode had just been removed, and was particularly rapid initially after immersion of the electrode in pure alcohol as figure 6 shows. It is certain therefore that an appreciable change of potential in the aqueous 0.06 N HCl had already occured before the first reading could be taken after the electrode had been restored to this solution from the solutions in 95 mole % and pure alcohol. Results have also been obtained in the laboratory by Miss A. G. MITCHELL on the potential of the glass electrode in mixtures of hydrogen peroxide and water. Naturally no direct comparison with the hydrogen electrode is possible in these solutions and the cell used includes a liquid junction between the solutions examined and a saturated solution of KCl in water. Miss MITCHELL has, however, measured the change in basicity of the solvent by an indicator method similar to that used by HAMMETT [6] for sulphuric acid and water mixtures and from her results which are given in figure 7 it is clear that the potential of the glass electrode varies as the logarithm of the basicity.

From our results with these two very different solvent mixtures we draw the following conclusions:

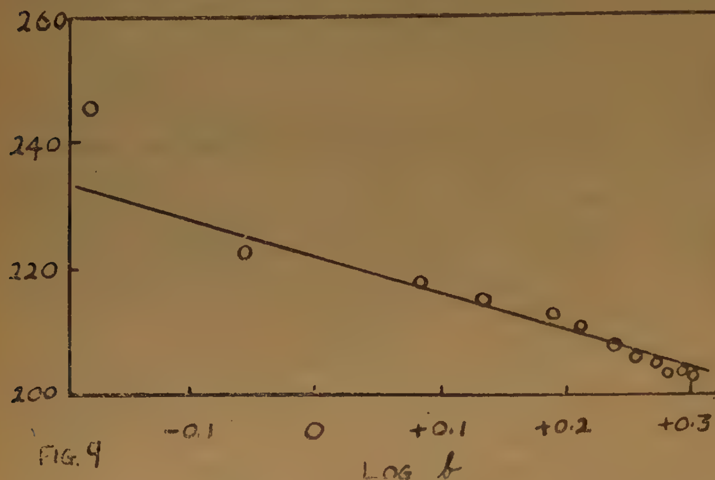
(1) The glass electrode acts strictly as a hydrogen electrode in alcohol-water mixtures at least up to 75 mole % alcohol. Apparent errors in these solutions are entirely due to asymmetry potential changes.



○ Equivalents of hydrogen ions exchanged with Na ions in glass.
● E.M.F. of glass electrode in millivolts (after correction for pH changes in solution).

(2) The glass electrode also appears to act as a hydrogen electrode in mixtures of hydrogen peroxide and water.

(3) There is no water-activity error of the glass electrode and Dole's theory is therefore erroneous.



Potential of the glass electrode as a function of the logarithm of the amount of hydrogen ion exchanged per unit area of surface.

The Acid Error of the Glass Electrode.

We have shown that there is no water- activity error of the glass electrode. It follows therefore that the acid errors of the glass electrode cannot be explained by Dole's theory. SINCLAIR and MARTELL (4) in common with MACINNES and BELCHER (7) have suggested that these errors are caused by the negative ions in the solution. We think it more probable however that the acid errors have no more reality than the non-aqueous errors. We base this view on SINCLAIR and MARTELL's obser- vations on the behaviour of the glass electrode in the strongly acid solutions and on the effect of immersing the electrode in these solutions on its potential at normal pH's. This behaviour is strikingly similar to the behaviour which we have observed in the more concentrated alcohol solutions and suggests that the acid errors, like the non-aqueous errors, are merely changes of asymmetry potential. We intend to test this hypothesis shortly.

The Alkaline Error of the Glass Electrode.

Finally we wish to comment on the alkaline error of the glass electrode. It has apparently been universally accepted that these errors are genuine. However, it is by no means clear from the literature that due attention has been paid to changes of asymmetry potential in the alkaline solutions.

It is also probably significant that the literature contains conflicting reports concerning the reproducibility of the alkaline errors. Thus DOLE (8) has repeatedly asserted that the potentials of the glass electrode in alkaline solutions are quite reproducible, whereas MACINNES and BELCHER (7), HUBBARD and his coworkers (9) among others have found that they are only poorly reproducible. This suggests that the potential in alkaline solutions may depend on the time. If we suppose that the potential eventually attains a constant or only very slowly changing value, the above conflicting reports can be resolved. Thus if the potential is measured during the initial period when it is changing at an appreciable rate, poor reproducibility might be expected. While measurements made when the potential has reached a stable value will be more reproducible. This possibility is also to be expected on the ion exchange (10) theory of the glass electrode. According to this theory the alkaline errors are due to exchange of the hydrogen ion in the glass for metal ions in the solution resulting in a change of the chemical potential of the hydrogen ions in the glass and so a deviation from the strict hydrogen electrode function. This exchange may be expected to have a finite rate, so that on transferring the electrode from a solution at normal pH where the surface layer of glass contains only hydrogen ions, to one at high pH, the potential will reach a constant and reproducible value only when the exchange equilibrium has been set up. That the exchange is a slow process is in fact borne out by HAUGAARD's (11) exchange experiments with the glass electrode. These experiments showed that when a freshly blown glass electrode was immersed in a solution of pH 4.59, its e. m. f. changed with time and in direct proportion to the logarithm of the quantity of hydrogen ion absorbed by exchange on the glass surface for unit area as shown in figures 8 and 9. In these experiments the amount of hydrogen ion exchanged was calculated from the changes of pH as measured by a quinhydrone electrode. However we wish to point out that on this view the instantaneous potential of the glass electrode in an alkaline solution immediately after its transfer from a solution at normal pH should show zero error since no exchange has by then taken place and the surface of the glass is still in the same condition as in the solution at normal pH. Equally the instantaneous potential in a solution at normal pH immediately

after the electrode has been transfered to this solution from an alkaline solution should exhibit the same error as that shown immediately before the transfer, in the alkaline solution. On our view therefore the alkaline errors should really be regarded as asymmetry potential changes.

In conclusion we suggest that the known facts about the behaviour of the glass electrode indicate that two potentials have to be distinguished.

(1) The potential instantaneously set up at the glass surface in each solution. This potential varies only with the activity of hydrogen ion in the solution and in quantitatively the same manner as for a hydrogen electrode.

(2) An asymmetry potential which changes with time and is caused by exchange of ions or water with the solution. Consequently if there is an exchange of water, the electrode potential may appear to vary with the water activity but as it is doubtful if true equilibrium is reached when there are large variations in the water activity the actual value of the potential will depend on the time of measurement. On the other hand, if ions are exchanged the electrode potential will show a dependence on the concentration of these ions in the solution and the electrode may appear to behave reversibly to ions other than the hydrogen ion, but this potential will also vary with time.

REFERENCES

(1) Dole. — *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3095 (1932).

(2) Dole and Wiener. — *Trans. Electrochem. Soc.*, **72**, 107 (1937).

(3) Hubbard, Hamilton and Finn. — *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **22**, 339 (1939).

(4) Sinclair and Martell. — *J. Chem. Physics*, **18**, 224 (1950).

(5) Izmailov and Belgova. — *J. Gen. Chem.* (U. S. S. R.), **8**, 1873 (1938) ; Izmailov and Frantsevich-Zabludovskaya, *ibid.*, **15**, 283 (1945) ; Izmailov and Alexandrova, *ibid.*, **19**, 1403 (1949).

(6) Hammett. — *Chem. Rev.*, **16**, 67 (1935).

(7) MacInnes and Belcher. — *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 3315 (1931).

(8) e. g. Dole. — American Society for Testing Materials *Symposium on pH Measurement, Tech.-pub.*, n° 73, 1946.

(9) Hubbard and Hamilton. — *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **27**, 27 (1941).

(10) Nicolsky. — *Acta Physicochemica.* — U. R. S. S., **7**, 597 (1937).

(11) Haugaard. — *J. Phys. Chem.*, **45**, 148 (1941).

DISCUSSION

Professeur Paris. — 1) M. Paris pense et demande au Professeur Wynne-Jones s'il est de cet avis que ses résultats rendent très suspects certaines mesures effectuées en milieu hydro-alcoolique avec l'électrode à hydrogène, et qu'il faut prendre de grandes précautions dans l'emploi de cette électrode en milieu aqueux.

2) M. Paris demande au Professeur Wynne-Jones s'il a utilisé différents types de verre d'électrode et si tous donnent lieu aux mêmes phénomènes d'évolution en fonction du temps.

M. Defay. — Pour quelles raisons pensez-vous qu'il faille considérer le potentiel initial comme le potentiel correctif ? Ce n'est cependant pas un potentiel d'équilibre puisqu'il se modifie avec le temps. Ne faut-il pas au contraire chercher l'état d'équilibre dans celui qui s'établira après un temps très long.

M. Haïssinsky. — A-t-on mesuré, à l'aide du deutérium, la diffusion des ions H^+ à travers la membrane du verre et leur répartition sur la surface. De telles mesures pourraient sans doute renseigner sur le mécanisme de l'établissement du potentiel ?

Professeur Wynne-Jones. — Nous n'avons fait d'expériences qu'avec un type de verre ; sans doute, chaque type doit donner une variation caractéristique. Nous voudrions essayer la mesure intéressante suggérée par M. Haïssinsky mais le transport dans le verre est très petit et difficile à déterminer.

M. Defay a posé une question raisonnable, mais nous pensons que, lorsque le potentiel de l'électrode varie à cause d'un changement du verre même, le potentiel d'équilibre n'est pas atteint ; en outre on ne peut pas déterminer le potentiel d'asymétrie.

M. Maurin. — Le potentiel d'asymétrie étant dû selon l'auteur de la communication à la nature du solvant, c'est sa variation qui est constatée avec le temps. Dans ces conditions, une électrode est-elle utilisable, toujours dans le même milieu.

Professeur Wynne-Jones. — Oui, mais pratiquement il n'y a que dans l'eau que l'équilibre est atteint rapidement.

SURTENSION ET MÉCANISME DE L'ÉLECTROLYSE DES SYSTÈMES D'OXYDO-RÉDUCTION

par René AUDUBERT

SOMMAIRE

La comparaison des résultats expérimentaux avec les relations que l'on peut déduire de la théorie moderne de la surtension appliquée à l'électro-réduction et à l'électro-oxydation permet de préciser le mécanisme de ces phénomènes.

Généralités.

Si l'on considère un système d'oxydo-réduction obéissant à l'équilibre schématiquement représenté par :

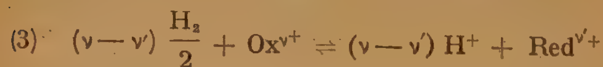


$$(1) \qquad Ox^{\nu+} + (\nu - \nu')\,\Theta \rightleftharpoons Red^{\nu'+}$$

le potentiel est :

$$(2) \qquad E_h = \frac{RT}{(\nu - \nu')\,\mathcal{F}} \,\text{Log}\, \frac{[Ox]^{\nu+}}{[Red]^{\nu'+}}$$

On sait qu'on obtient cette relation en admettant que les réactions d'équilibre s'effectuent soit par échanges directs d'électrons (équation 1), soit par l'intermédiaire de l'hydrogène conformément à :



$$(3) \qquad (\nu - \nu')\,\frac{H_2}{2} + Ox^{\nu+} \rightleftharpoons (\nu - \nu')\,H^+ + Red^{\nu'+}$$

En définitive la thermodynamique, comme il est logique, puisqu'elle ne tient compte que de l'état initial et de l'état final, n'apporte aucun élément à la connaissance du mécanisme intime des relations élémentaires qui président à la réduction ou à l'oxydation électrolytique des systèmes d'oxydo-réduction.

Cependant, il est bien évident qu'étant donné les différences probables qui existent entre les constantes de vitesse de ces divers processus primaires, les réductions et les oxydations électrolytiques empruntent, pour se produire, un chemin bien déterminé.

Les conceptions actuelles sur la surtension ionique reposent précisément sur les différences de cinétique des divers actes dont la décharge ionique est formée.

Il n'est donc pas étonnant que la théorie de la surtension appliquée aux systèmes d'oxydo-réduction puisse, comme nous allons le voir, permettre de résoudre ce problème.

II. *Les données essentielles de la théorie de la surtension.*

Dans le cas le plus simple, celui de la décharge d'un ion $[M^+]_{aq}$, si l'on tient compte de l'énergie d'activation, le nombre d'ions déchargés par unité de temps, c'est-à-dire, en définitive, l'intensité I du courant est liée au potentiel, v, de l'électrode par la relation (1)(2) :

$$(4) \qquad I = k\,[M^+]_{aq}\; e^{-\frac{W - \alpha\mathcal{F}v}{RT}}$$

où k représente la constante cinétique, α le coefficient de transfert, $\mathcal{F}$ le Faraday, R la constante des gaz et T la température absolue.

Cette relation identique à la loi empirique de Tafel n'est vérifiée, comme on le sait, que dans un domaine d'autant plus réduit que l'ion considéré est situé plus haut dans la série des potentiels normaux. Il faut, en outre, en effet, tenir compte de la réaction inverse d'ionisation ; on obtient alors (3) :

$$(5) \quad I = k\,[M^+]_{aq.}\; e^{-\frac{W - \alpha\mathcal{F}v}{RT}} - k'\,[M]\,e^{-\frac{W' + \beta\mathcal{F}v}{RT}}$$

Enfin, en admettant que l'activité de l'atome [M] est peu différente de sa valeur à l'équilibre, on a :

$$(6) \quad I = k\,[M^+]_{aq.}\, e^{-\frac{W}{RT}} . e^{\frac{\alpha\mathcal{F}(v_0 + \eta)}{RT}} \left(1 - e^{-\frac{(\alpha+\beta)\mathcal{F}\eta}{RT}}\right)$$

Cette relation où η désigne la surtension et v_0 le potentiel à l'équilibre a été vérifiée dans un très grand nombre de cas :

OH^-/Pt (4), N_3^-/Pt (4), OH^-/Al (5), OH^-/Si (5), OH^-/Ta (5), Ni^{++}/Ni (3), Co^{++}/Co (3), $\overline{\overline{PO}}_4$/Fe (6), H^+/Pt (7), Cu^{++}/Cu (8), Cu^+/Cu (8), Hg_2^{++}/Hg (10), Hg^{++}/Hg (10), Cu^{++}/Cu amalg. (8), Cu^+/Cu amalg. (8).

III. *Application de la théorie aux systèmes d'oxydo-réduction.*

Une oxydation ou une réduction électrolytique peuvent s'effectuer par échanges électroniques ou par l'intermédiaire d'hydrogène ou d'oxygène.

Nous allons voir que la relation représentant la surtension n'est pas la même suivant que l'on admet l'un ou l'autre de ces mécanismes.

Ainsi, quand la réduction, par exemple, est effectuée grâce à un échange électronique, l'intensité du courant est alors donnée par la relation générale :

$$(7)\quad I = k\,[Ox]^{\nu+}\, e^{-\frac{W - \alpha\mathcal{F}(\nu-\nu')\,\varphi}{RT}} - k'\,[Red]^{\nu'+}\, e^{-\frac{W' + \beta\mathcal{F}(\nu-\nu')\,\varphi}{RT}}$$

relation qui, pour de faibles variations de concentration du réducteur, s'identifie avec la formule (6).

Au contraire, dans le cas où la réaction s'effectue par l'intermédiaire de l'hydrogène, l'intensité du courant ne dépend que de la décharge des ions H^+ conformément à :

$$(8)\quad I = k_1\,[H^+]\, e^{-\frac{W - \alpha\mathcal{F}\varphi}{RT}} - k_2\,[H]\, e^{-\frac{W' + \beta\mathcal{F}\varphi}{RT}}$$

Dans cette relation, la concentration de l'hydrogène atomique est inférieure à sa valeur pour $I = 0$: elle est fonction de sa consommation par combinaison avec le composé Ox, jouant le rôle de dépolarisant.

En supposant, pour simplifier, $\nu - \nu' = 1$, on obtient [11] la relation :

$$(9)\quad I = \frac{k_1\,k_3}{k_2}\,[H^+]\,[Ox]\,\frac{e^{\frac{(\alpha+\beta)\mathcal{F}\varphi}{RT}} - e^{\frac{(\alpha+\beta)\mathcal{F}\varphi_0}{RT}}}{\frac{k_3}{k_2}\,[Red]\, e^{\frac{\beta\mathcal{F}\varphi}{RT}} + 1}$$

Dans cette relation k_3 représente la constante cinétique de la réaction de dépolarisation.

Pour les très grandes surtensions, on retrouve, comme l'expérience l'exige, l'indépendance de la concentration du dépolarisant :

$$(10)\quad I = k_1\,[H^+]\, e^{\frac{\alpha\mathcal{F}\varphi}{RT}} \quad \text{(surtension de l'hydrogène).}$$

Enfin, pour les surtensions moyennes, on a :

$$(11)\quad I = \frac{k_1\,k_3}{k_2}\,[H^+]\,[Ox]\,.\, e^{\frac{(\alpha+\beta)\mathcal{F}\varphi}{RT}}$$

Rappelons que la théorie classique de l'électro-réduction par l'hydrogène donnée par HABER conduit à :

$$(12)\quad I = K\,[H^+]\,[OX]\, e^{\frac{\mathcal{F}\varphi}{RT}}$$

Cette relation n'est vérifiée expérimentalement que pour un certain nombre de dépolarisants et, en outre, à condition d'introduire un terme de correction plus petit que 1 par lequel doit être multiplié le potentiel. La relation classique est donc un cas particulier de la théorie de la surtension qui permet en outre de donner une signification physique à la correction empirique introduite par HABER, cette correction s'identifie ainsi à $(\alpha + \beta)$ et l'expérience montre, en effet, que la somme des coefficients de transfert est presque toujours différente de l'unité.

Quoi qu'il en soit, les réactions obtenues suivant qu'on considère un mécanisme par électrons ou par atomes d'hydrogène conduisent à des résultats nettement différents ; il en est de même pour des réactions d'oxydation. On voit que, dans ces conditions, la confrontation de l'expérience avec les relations de surtension pourra permettre d'identifier le mécanisme probable d'une réduction ou d'une oxydation électrolytique.

IV. *Systèmes ferreux-ferriques.*

Si l'on admet que la réduction des ions ferriques s'effectue par l'intermédiaire de l'hydrogène atomique, on devrait vérifier en première approximation la réaction (11). E. LEWARTOWICZ [12] a déterminé les courbes de surtension de ces systèmes aussi bien pour l'oxydation que pour la réduction et il a vérifié que l'intensité du courant est liée à la surtension par les relations établies dans l'hypothèse d'un échange électronique direct :

$$(12)\quad \begin{cases} \text{(réduction)} \\ I = k\,[F_e^{+++}]\,.\, e^{-\frac{W - \alpha\mathcal{F}\varphi}{RT}} \left[1 - e^{-\frac{(\alpha+\beta)\mathcal{F}\eta}{RT}}\right] \\ \text{(oxydation)} \\ -I = k\,[F_e^{++}]\,.\, e^{-\frac{W' - \beta\mathcal{F}\varphi}{RT}} \left[1 - e^{-\frac{(\alpha+\beta)\mathcal{F}\eta}{RT}}\right] \end{cases}$$

Dans ces conditions, la relation (11) ne peut rendre compte des résultats expérimentaux et l'on doit admettre que, dans le domaine étudié par LEWARTOWICZ (solutions acides), la réduction et l'oxydation des

sels ferreux-ferriques doivent s'effectuer directement par gain ou perte d'un électron au voisinage immédiat de l'électrode.

V. *Système quinone-hydroquinone.*

On obtient des conclusions analogues dans l'étude de ce système. Considérons, par exemple, tout d'abord le cas où la réduction de la quinone (Q) s'effectuerait par l'intermédiaire de l'hydrogène ; ce processus peut être représenté par :



$$Q + 2H \rightleftharpoons QH_2$$

Le potentiel est donc celui d'une électrode à hydrogène dont l'activité atomique serait liée à la réduction. Dans ces conditions la théorie générale de la surtension conduit, dans le cas de faibles déplacements de l'équilibre, à la relation :

$$(14) \quad I = K[H^+] e^{-\frac{W - \alpha \mathcal{F} \nu}{RT}} - K'[H] e^{-\frac{W' + \beta \mathcal{F} \nu}{RT}}$$

Enfin, en supposant le processus d'ionisation négligeable, on a :

$$(15) \quad I_{Red} = K_{Red} [H^+] [Q] e^{-\frac{W - \alpha \mathcal{F} \nu}{RT}} \quad \text{(surtension moyenne).}$$

Pour une oxydation, on aurait de même pour les surtensions moyennes :

$$(16) \quad I_{Ox} = K_{Ox} \frac{[QH_2]}{[H^+]} e^{-\frac{W - \beta \mathcal{F} \nu}{RT}}$$

Ces relations, comme on va le constater, ne répondent pas aux données expérimentales. Tout d'abord, ROSENTHAL, LORCH et HAMETT [14] ont montré que leurs résultats peuvent être représentés par les deux relations empiriques suivantes s'appliquant respectivement à la réduction et à l'oxydation :

$$(17) \quad \begin{cases} I_{Red} = k_{Red} [Q] [H^+]^q e^{\frac{E}{b}} \\ I_{Ox} = k_{Ox} \frac{[QH_2]}{[H^+]^q} e^{\frac{E}{b}} \end{cases}$$

où q est fonction du pH ; par exemple, q, qui est égal à 0,3 quand le pH = 7, croît et devient beaucoup plus grand que l'unité quand le pH est voisin de zéro.

Ces données qui marquent nettement l'influence du pH montrent que les relations (15) et (16) ne peuvent rendre compte de ces faits, aussi bien en ce qui concerne l'influence de l'activité des ions H^+ que celle de la concentration du dépolarisant.

D'autre part, E. LEWARTOWICZ [13], admettant que la réduction et l'oxydation de ce système s'effectuait par échange d'électrons, est arrivé, en s'appuyant sur la théorie générale de la surtension, aux deux relations suivantes s'appliquant respectivement à la réduction et à l'oxydation :

$$(18) \quad \begin{cases} I_{Red} = K_{Red} [Q] [H^+]^2 . e^{-\frac{W - 2\alpha \mathcal{F}}{RT}} \left(1 - e^{-\frac{2(\alpha + \beta) \mathcal{F} \eta}{RT}}\right) \\ I_{Ox} = K_{Ox} [QH_2] e^{-\frac{\alpha + 2\beta \mathcal{F}}{RT}} \left[1 - e^{-\frac{2(\alpha + \beta) \mathcal{F} \eta}{RT}}\right] \end{cases}$$

Ces relations n'ont été vérifiées que pour des solutions acides, seul domaine étudié expérimentalement par E. LEWARTOWICZ.

Si l'on néglige le processus d'ionisation, lequel n'intervient que pour les surtensions très faibles, les formules (18) peuvent être rapprochées des relations empiriques (17) de ROSENTHAL, LORSCH et HAMETT pour lesquelles, en solution très acide (cas de LEWARTOWICZ) q tend vers 2, cependant que dans le domaine des grands pH. q est extrêmement petit.

Signalons en outre que la constante b des équations (17) est liée aux coefficients de transfert.

En réalité, ainsi que l'influence importante du pH conduit à le penser, les équilibres en solution acide sont différents des équilibres en solution alcaline. Examinons séparément ces deux cas.

En solution alcaline, en admettant pour la dissociation de l'hydroquinone : $QH_2 \rightleftharpoons Q^= + 2H^+$ l'oxydation correspond au processus : $\bar{\bar{Q}} = Q + 2\theta$ La formule de la surtension devient alors :

$$(19) \quad I_{Ox} = K[Q^=] . e^{-\frac{W - 2\alpha \mathcal{F} \nu}{RT}} - K'[Q] e^{-\frac{W' + 2\beta \mathcal{F} \nu}{RT}}$$

Admettons :

$$(20) \quad \frac{d|Q^=|}{dt} = k[QH_2] - k'[Q^=][H^+]^2 - I = 0$$

On obtient ainsi

$$(21) \quad \begin{cases} I_{Ox} = \frac{K''[QH_2]}{[H^+]^2} e^{-\frac{W - 2\alpha \mathcal{F} \nu}{RT}} - K'[Q] e^{-\frac{W' + 2\beta \mathcal{F} \nu}{RT}} \\ \text{et pour des surtensions moyennes :} \quad I_{Ox} = K'' \frac{[QH_2]}{[H^+]^2} e^{-\frac{W - 2\alpha \mathcal{F} \nu}{RT}}. \end{cases}$$

Dans un milieu acide, l'oxydation obéirait aux processus suivants : $QH_2^{++} \rightleftharpoons Q + 2 H^+$.

L'intensité du courant est alors :

$$(22) \quad I_{Ox} = K [QH_2] e^{-\frac{W - 2\alpha \mathcal{F} v}{RT}} - K' [QH_2^{++}] e^{-\frac{W' + 2\beta \mathcal{F} v}{RT}}$$

en tenant compte de l'équation précédente :

$$(23) \quad I_{Ox} = K [QH_2] e^{-\frac{W - 2\alpha \mathcal{F} v}{RT}}$$

Enfin, dans le cas d'une réduction en milieu alcalin, on arrive à la relation :

$$(24) \quad \begin{cases} I_{Red} = [Q] e^{-\frac{W - 2\alpha \mathcal{F} v}{RT}} - K' \dfrac{[QH_2]}{[H^+]^2} e^{-\frac{W' + 2\beta \mathcal{F} v}{RT}} \\ I_{Red} = K [Q] e^{-\frac{W - 2\alpha \mathcal{F} v}{RT}} \end{cases}$$

tandis qu'en milieu acide, on obtient :

$$(25) \quad I_{Red} = K'' [Q] [H^+]^2 . e^{-\frac{W - 2\alpha \mathcal{F} v}{RT}} - K [QH_2] . e^{-\frac{W' + 2\beta \mathcal{F} v}{RT}}$$

$$I_{Red} = K'' [Q] [H^+]^2 . e^{-\frac{W - 2\alpha \mathcal{F} v}{RT}}$$

Les relations obtenues en milieu acide pour l'oxydation et la réduction (23) et (25) sont celles de E. LEWARTOWICZ et sont vérifiées par les expériences.

Il ne faut pas oublier enfin que les relations précédentes ne peuvent être appliquées isolément que dans le cas de milieux soit très acides, soit très alcalins ; dans tous les autres cas, il est vraisemblable que ces différents effets peuvent se superposer, ce qui peut expliquer les variations de q en fonction du pH observées par ROSENTHAL, LORSCH et HAMETT ; au surplus, pour être tout à fait rigoureux, il serait nécessaire d'ajouter aux équilibres précédents ceux qui peuvent se rattacher à la formation de quinhydrone $C_6H_5O_2$ dont les produits de dissociation possibles sont mal connus.

Conclusions.

En résumé les considérations précédentes appliquées aux électro-réductions et aux électro-oxydations des systèmes Fe^{+++}/Fe^{++} et Q/QH_2 permettent de préciser que ces différents processus se font par échanges électroniques directs et non par l'intermédiaire de l'hydrogène et de l'oxygène, du moins dans le domaine des surtensions étudiées.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. AUDUBERT. — *J. Chem. Phys.*, **21**, 351, 1924.
(2) VOLMER, ERDEY-GRUZ. — *Z. Phys. Chem.* **150**, 203, 1930.
(3) R. AUDUBERT. — *J. Phys. Rad.*, **3**, 81, 1942.
(4) R. AUDUBERT, E. T. VERDIER. — *C. R.*, **213**, 870, 1941.
(5) R. AUDUBERT, S. CORNEVIN. — *C. R.*, **212**, 234, 1941.
(6) R. AUDUBERT, M. BONNEMAY, E. LEWARTOWICZ. — *C. R.*, **230**, 646, 1950.
(7) R. AUDUBERT, M. BONNEMAY. — *C. R.*, **230**, 1171, 1950.
(8) M. BONNEMAY, A. HAMMELIN. — *C. R.*, **222**, 176, 1941.
(9) PHILIBERT. — *J. Chem. Phys.*, **40**, 195, 1943.
(10) M. BONNEMAY. — *C. R.*, **222**, 61, 1946.
(11) R. AUDUBERT, M. QUINTIN. — *J. Chem.Phys.*, **39**, 92, 1942.
(12) E. LEWARTOWICZ. — *C. R.*, **229**, 1326, 1949.
(13) LEWARTOWICZ. — *C. R.*, **230**, 1773, 1950.
(14) ROSENTHAL, LORSCH, HAMET. **59**, 1795, 1937.

DISCUSSION

Dr. Parsons. — Has the effect of alkali ion concentration at constant pH on the rate of reduction of quinone been investigated. It seems that a possible explanation for the decreasing value of the order of the reaction with respect to H^+ (the Gof, Rosenthal, Lovch and Hammett) where the pH is increased may be the participation of the alkali ion in the rate determining step.

Professeur Van Rysselberghe. — L'ion Q H_2^{++} postulé par M. Audubert pour le mécanisme en solutions acides n'est pas le moins du monde improbable, car une attraction des deux atomes d'oxygène pour des protons serait tout à fait naturelle.

Professeur Pourbaix. — En me référant aux travaux qui ont été faits à ce sujet par Moar (*Proc. Roy. Soc. A.*, 142, 642, 1933), ainsi que par Bowden et Agar (*Annual Report Chem. Soc.* (1938), 35, 90-113), je voudrais demander à M. Audubert si au cours des nombreuses études de courbes de polarisation qu'il a effectuées, il a observé que, pour une même réaction, les deux lignes de Tafel correspondant respectivement à l'oxydation et à la réduction, se coupent effectivement au potentiel d'équilibre de la réaction. Dans l'affirmative, on pourrait considérer que cette observation, faite par Moar pour la réaction $2HO \rightarrow O_2 + 4 H^+ + 4 e^-$ présente une validité générale.

Professeur Audubert. — Dans la plupart des cas, on observe souvent que le point de rencontre de deux courbes de surtension anodique et cathodique pour $I \rightarrow O$ correspondent effectivement au potentiel d'équilibre.

Dr. Weiss. — I do not think that the formation of the (Quinone H_2^{++}) as assumed by Audubert is impossible. It is well known that even aliphatic quinones particularly those with a conjugated system have a considerable proton affinity. In the case of quinone one has conjugated system and the charges can be distributed over the whole system by resonance.

M. Lewartowicz. — L'existence du cation QH_2^{++} est tout à fait possible, ce corps n'étant autre chose qu'une molécule d'hydroquinone privée de deux électrons.

ÉTUDE DES DÉPOTS ÉLECTROLYTIQUES EN SOLUTION TRÈS DILUÉE (III) *

Cinétique du dépôt de Bi

par ANDRÉ COCHE

SOMMAIRE

On étudie à l'aide du dispositif de F. Joliot, la cinétique du dépôt de Bi à potentiel constant aux concentrations 3.10^{-7}, 10^{-8} et 10^{-12}N avec RaE comme indicateur : l'évolution du dépôt au cours du temps obéit à une loi analogue à celle trouvée par Joliot dans le dépôt de Po. La détermination des quantités limites déposables à chaque potentiel permet de constater que la loi de HERZFELD est vérifiée qualitativement (un accord quantitatif exigerait que le potentiel soit multiplié par un facteur de l'ordre de 0,1 à 0,3). On interprète à l'aide de la théorie des centres actifs, en même temps que les expériences de cinétique, les expériences de détermination du potentiel critique sur divers métaux et à différentes concentrations. L'énergie d'adsorption varie d'un centre à un autre et on admet une répartition exponentielle des centres avec l'énergie d'adsorption. Le déplacement de potentiel critique avec la nature de la cathode doit être lié à la configuration électronique de la surface. En introduisant la variation d'énergie d'activation consécutive à celle d'énergie d'adsorption, on montre que les phénomènes de dépôt sont fonction à la fois du potentiel de l'électrode et du nombre de centres actifs vacants sur l'électrode.

V. CINÉTIQUE DU DÉPOT DE Bi.

Nous avons étudié à l'aide du dispositif de F. JOLIOT, joint au potentiostat qui a été décrit, la cinétique du dépôt de RaE + Bi sur Au aux concentrations 10^{-12}, 10^{-8} et 3.10^{-7} N (à cette dernière un dépôt complet serait voisin d'une couche monoatomique). Nous avons choisi comme radioélément pour cette étude RaE parce qu'on peut faire varier facilement la concentration entre de larges limites en l'utilisant comme indicateur dans des solutions de sels de Bi, et que, d'autre part, le potentiel normal de Bi est bien connu.

1. Préparation des solutions, technique expérimentale.

Nous avons purifié RaE par dépôt cathodique sur Pt en solution nitrotartrique suivant le procédé établi par M. HAISSINSKY, S. ROSENBLUM et R. J. WALEN [43]. Ce dépôt était ensuite dissous dans l'acide nitrique concentré, la solution portée à sec et le résidu repris par NO_3H de titre voulu (1,0 ou 1,35 N).

(*) Ce mémoire constitue la 3e partie de la thèse de l'auteur.

Dans la série 3.10^{-7} N, RaE a été utilisé comme indicateur dans une solution de $(NO_3)_3Bi$. Le sel cristallisé était dissous dans l'eau suffisamment acide pour éviter l'hydrolyse, puis la solution diluée avec NO_3H, 1,0 N jusqu'à la concentration choisie. Toutes ces préparations ont été effectuées avec de l'eau distillée et NO_3H distillé au laboratoire.

Ces solutions contiennent des quantités variables de Po qui se dépose en même temps que RaE dans les opérations d'extraction. Si, comme le montrent les expériences décrites au chapitre précédent, le dépôt a lieu, pour les solutions très diluées, en des points privilégiés de la surface, ceux-ci seront occupés en priorité et en proportions plus ou moins grandes par Po qui, plus noble que Bi, se dépose plus facilement ; par suite le dépôt de Bi peut être perturbé.

Dans des expériences préliminaires, nous avons, en effet, constaté qu'en présence de Po en solution, le dépôt de RaE s'arrête, même aux potentiels très favorables, au bout de peu de temps (1 à 2 heures), la quantité déposée étant de l'ordre de 20 %. A un même potentiel, les résultats ne sont pas reproductibles. Nous avons alors, avant chaque expérience de cinétique, éliminé la plus grande partie de Po en solution par électrolyse entre électrodes d'or. La cathode était maintenue à un potentiel (0,00 v environ par rapport à l'électrode de calomel saturée) assez positif pour que Po se dépose seul. Par des prélèvements effectués au cours de l'électrolyse, on déterminait par la méthode des gouttes, la quantité de Po restant en solution. De cette manière, il n'y avait plus au début de l'expérience de cinétique qu'une petite quantité de Po en solution et sensiblement la même pour chaque série d'expériences dans le volume utilisé (10 cm³). Les courbes de cinétique de RaE obtenues à partir des solutions ainsi préparées ont alors une allure régulière, ce qui montre que les anomalies observées étaient dues à la présence de quantités notables de Po.

La quantité de RaE en solution était déduite de la mesure de son rayonnement à la chambre P en utilisant les données de I. CURIE [44] (à 5 cm, 1 millicurie de RaE produit un courant de 2 U. E. S.).

Nous avons utilisé comme cathode une feuille d'or (sensiblement 1 cm² d'aire) de 1/100 mm, épaisseur suffisante pour absorber complètement le rayonnement α de Po. Dans les premiers essais, nous avons constaté sur l'anode d'or de même épaisseur un dépôt important (50 % ou plus). Le dépôt cathodique s'arrêtait alors rapidement même aux potentiels très favorables, par suite de l'appauvrissement de la solution. Avec une anode de Pt, au contraire, le dépôt anodique est négligeable et n'est donc pas susceptible d'apporter de perturbations. Par la suite, nous avons employé comme anode une feuille de Pt de 11/1.000 mm d'épaisseur. L'agitation était réalisée au moyen d'une petite hélice de verre tournant à 250 tours/minute environ.

Le potentiel de la cathode était maintenu constant (sauf dans les expériences à 10^{-8} N) au moyen du potentiostat que nous avons décrit, et mesuré à l'aide d'un potentiomètre A.O.I.P.

Dans les deux séries 3.10^{-7}N et 10^{-8}N, la quantité déposée était déduite de la mesure du rayonnement β dans la chambre d'ionisation contiguë au récipient d'électrolyse et reliée à l'installation électrométrique habituelle. Dans les expériences à 10^{-12}N la chambre d'ionisation était remplacée par un compteur Geiger-Müller. Celui-ci, du type cloche, comportait une fenêtre d'aluminium mince (4,5 mg/cm²) et était rempli d'un mélange alcool-argon (rapport 1/9). Il pouvait être amené à l'aide d'une crémaillère graduée à faible distance de l'électrode (3 mm), les conditions géométriques restaient les mêmes dans toutes les expériences grâce à une couronne de laiton fixée sur l'armature métallique du récipient d'électrolyse et dans laquelle l'extrémité du compteur venait s'encastrer. Un bloc d'alimentation haute tension et une échelle de 100 complétaient l'installation.

Par suite de l'absorption du rayonnement β par l'électrode, les mesures précédentes ne donnent qu'une valeur relative de la quantité de RaE déposée. Sa valeur absolue a été déterminée, à la fin de l'expérience, des deux manières suivantes :

a) nous avons suivi la technique utilisée par Joliot dans l'étude du dépôt de Po : on vide le récipient d'électrolyse, on lave et on sèche les électrodes et on vérifie l'intensité du courant d'ionisation. On démonte alors l'appareil et on porte la cathode sur le plateau de la chambre P, face active en dessus ; la mesure du courant d'ionisation permet de déduire la valeur absolue de la quantité déposée.

b) nous avons constaté à plusieurs reprises que le dépôt peut se dissoudre partiellement au cours des opérations de lavage ; aussi dans chaque cas, nous avons effectué, à partir du moment où le dépôt n'augmente plus, des prélèvements de solution. Ceux-ci, portés à sec et mesurés à la chambre P, donnent la quantité de RaE restant en solution ; par différence, on trouve celle déposée à la cathode.

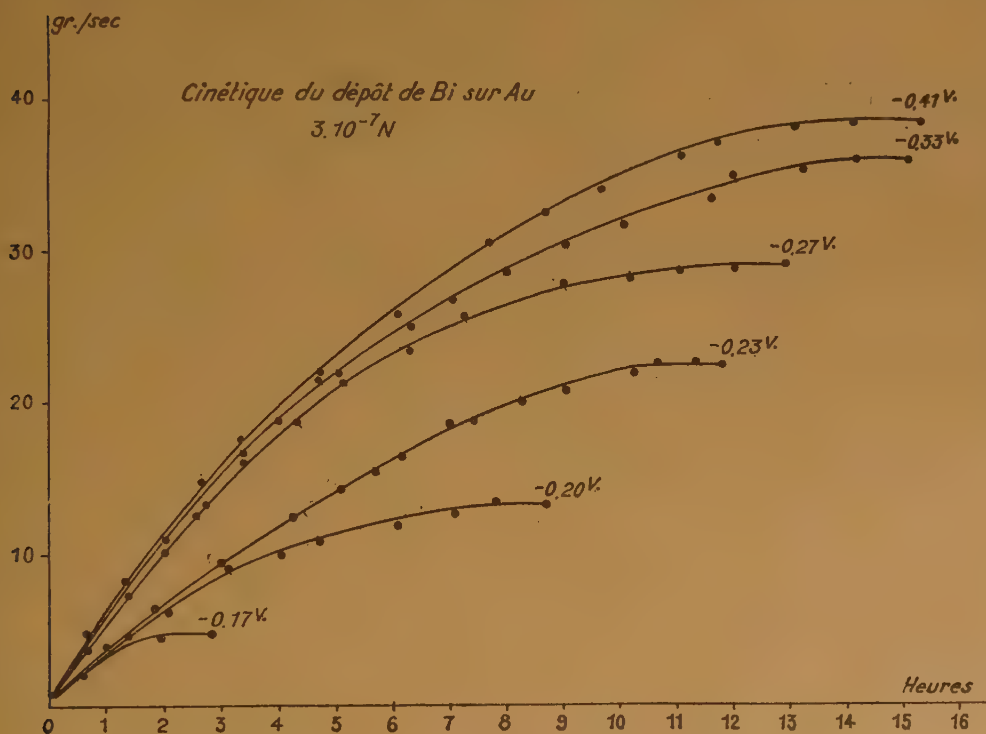


Fig. 14.

2. Résultats.

Les réseaux de courbes (fig. 14, 15 et 16) donnent pour les trois concentrations étudiées les quantités déposées à la cathode à différents potentiels en fonction du temps.

L'allure générale est la même que celle des courbes de F. Joliot relatives à la cinétique du dépôt de Po sur Au et montre que, pour chaque potentiel, la quantité déposée tend vers une valeur limite

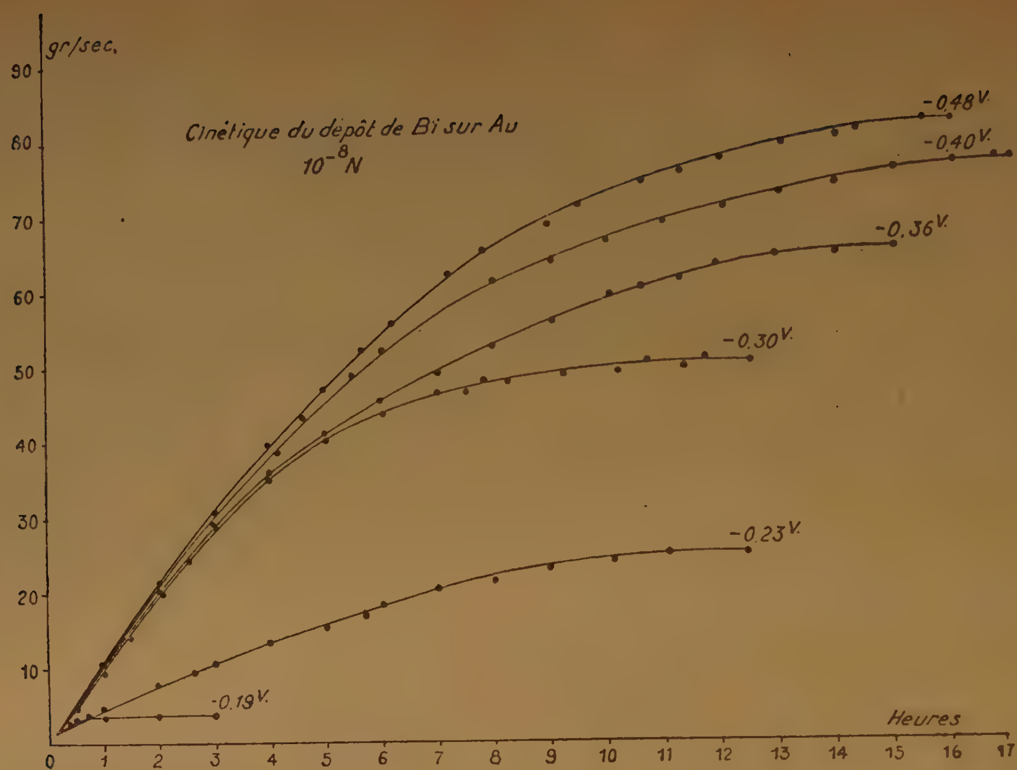

gr/sec.
Cinétique du dépôt de Bi sur Au
10⁻⁸ N
-0,48 V.
-0,40 V.
-0,36 V.
-0,30 V.
-0,23 V.
-0,19 V.
Heures
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17

Fig. 15.

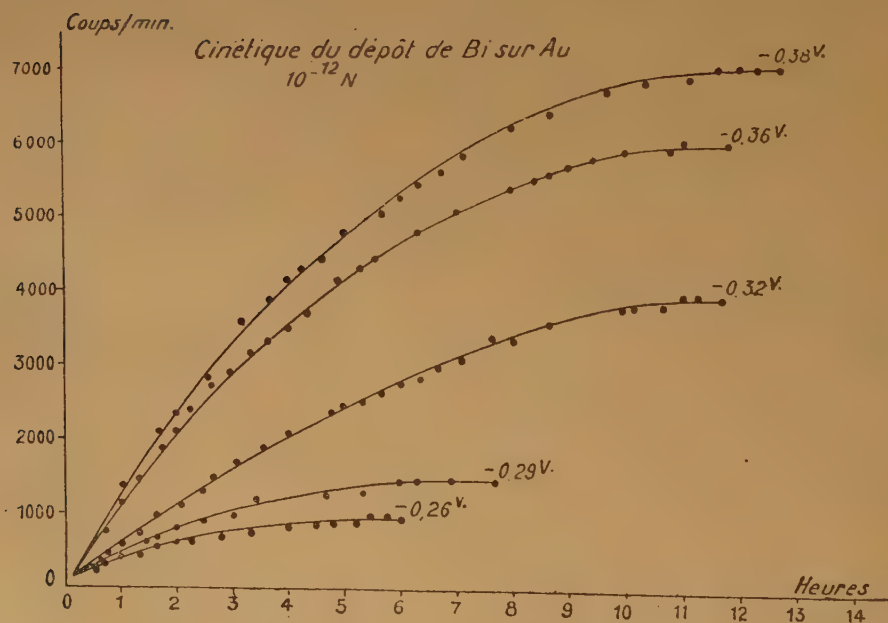

Coups/min.
Cinétique du dépôt de Bi sur Au
10⁻¹² N
-0,38 V.
-0,36 V.
-0,32 V.
-0,29 V.
-0,26 V.
Heures
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14

Fig. 16.

TABLEAU I

3.10^{-7}N			10^{-8}N			10^{-12}N		
pot. cath. (Volt)	% déposés	au bout de (heures)	pot. cath. (Volt)	% déposés	au bout de (heures)	pot. cath. (Volt)	% déposés	au bout de (heures)
			— 0,19	3,7	4	—0,26	11,5	6
— 0,20	27,0	9	— 0,23	22,9	12	—0,29	17,1	8
— 0,23	46,5	11	— 0,30	52,7	13	—0,32	48,6	11
— 0,27	67,9	13	— 0,36	70,3	16	—0,36	75,7	12
— 0,33	81,3	15	— 0,40	83,1	18	—0,38	84,5	13
— 0,41	83,6	15	— 0,48	89,4	16			

qui augmente quand le potentiel cathodique devient plus négatif. Le tableau I donne ces quantités maxima déposées (en % par rapport à la valeur moyenne de la quantité en solution). On constate que l'équilibre est atteint au bout de temps beaucoup plus courts (15 à 20 heures) que dans le cas de Po (30 heures au moins aux potentiels les plus négatifs).

La forme des courbes suggère que l'évolution du dépôt au cours du temps doit obéir à une loi analogue à celle vérifiée par JOLIOT (réaction du premier ordre) :

$$\frac{dx}{dt} = \alpha(x_0 - x) - \beta x$$

où x_0 représente le nombre d'atomes du radioélément initialement en solution, x celui des atomes fixés sur l'électrode au temps t, $\frac{dx}{dt}$ la vitesse de dépôt et α et β des constantes.

Toutefois, on doit ici considérer que la durée des expériences (15 à 20 heures) n'est pas négligeable par rapport à la période de RaE. D'une part, la solution s'appauvrit par décroissance radioactive (10 % environ pour une électrolyse de 18 heures), d'autre part, la quantité de RaE sur l'électrode est fonction à la fois de l'augmentation du dépôt et de la diminution par désintégration de la quantité déjà déposée. En tenant compte de ces remarques, nous avons essayé de représenter la marche du dépôt par l'équation :

$$\frac{dx}{dt} = \alpha\,(\alpha_0 e^{-\lambda t} - x) - \beta x - \lambda x \qquad (1)$$

où λ est la constante radioactive de RaE.

Par intégration, on obtient pour expression de la quantité de RaE sur la cathode à un instant donné :

$$x = \frac{\alpha X_0}{\alpha + \beta}\, e^{-\lambda t}\,(1 - e^{-(\alpha+\beta)t}) \qquad (2)$$

A partir de cette équation, on peut voir facilement que x passe par un maximum lorsque la quantité déposée par unité de temps est égale à la quantité désintégrée.

Au-delà de ce maximum, le dépôt décroît avec la période de RaE. A l'aide des valeurs des vitesses mesurées sur les courbes, nous avons calculé α et β et déduit x par la relation (2). Le tableau II donne, en unités arbitraires, les valeurs de x calculées et observées, pour trois expériences à la concentration 10^{-8}N.

TABLEAU II

temps en heures	potentiels en volt/électrode de calomel saturée					
	—0,40 V		—0,36 V		—0,30 V	
	xcalc.	xobs.	xcalc.	xobs.	xcalc.	xobs.
1	11,8	11,5	11,1	10,5	11,2	10,0
3	31,1	30,2	28,5	29,2	28,7	28,5
6	51,3	51,5	45,3	45,0	43,1	43,5
12	72,6	70,5	60,8	62,5	53,3	50,0
x max	82,1	75,8	65,7	64,5	54,6	50,0

L'accord est assez satisfaisant sauf pour les valeurs de x_{max} calculées qui sont toujours supérieures à celles observées. Or ces dernières doivent correspondre à l'équilibre puisque nous n'avons arrêté l'électrolyse qu'après nous être assurés pendant au moins une heure que le dépôt n'augmentait plus. Le désaccord est dû probablement au fait que l'équation (1) ne représente qu'approximativement la marche du dépôt : en effet le terme $x_0e^{-\lambda t}-x$ n'est pas exactement la quantité restant en solution au temps t, car x quantité sur l'électrode au temps t est, par suite de la décroissance, légèrement plus petite que la quantité réellement déposée.

Les expériences de cinétique nous ont permis de vérifier la validité de la loi de Herzfeld qui traduit, comme nous l'avons vu, le fait qu'à chaque potentiel, un équilibre s'établit entre la quantité déposée et celle restant en solution. Dans ce but nous avons porté, comme l'a fait M. Haissinsky [14] dans le cas de Po, log $\frac{p_{max}}{1 - p_{max}}$ en fonction du potentiel E de la cathode mesuré par rapport à l'électrode de calomel saturée (p_{max} pourcentage maximum déposé). La figure 17 montre que les points s'alignent parfaitement à 10^{-12}N et assez bien aux deux autres concentrations, sur des droites d'équation :

$$\log. \frac{p_{max}}{1 - p_{max}} = - aE - b$$

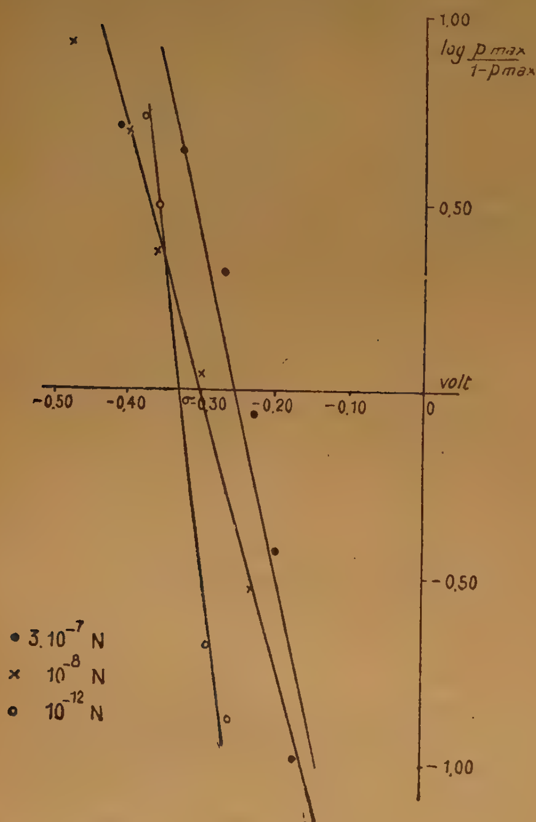


Fig. 17.

avec a = 8,2 ; 7,0 et 15,5 à 3.10^{-7}, 10^{-8} et 10^{-12}N respectivement. D'après la loi de Herzfeld, le coefficient angulaire a est égal à $\frac{nF \log. e}{RT} = \frac{n}{0,058}$.

Avec les valeurs de a trouvées, on obtient pour n : 0,48, 0,40 et 0,90, valeurs très inférieures à la valence de Bi. Pour que les données expérimentales soient en accord avec l'équation de Herzfeld, il faudrait, comme dans le cas de Po, multiplier les potentiels par les coefficients 0,16 ; 0,13 et 0,3 respectivement ; en d'autres termes la largeur de la courbe de décomposition qui représente l'intervalle énergétique dans lequel se produit le processus de décharge, devrait être beaucoup plus petite (*).

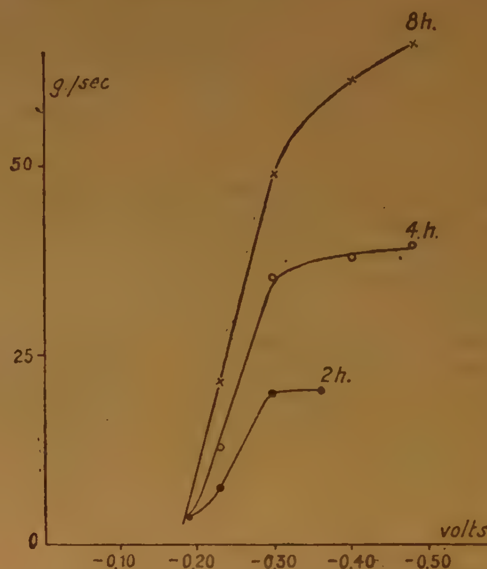


Fig. 18.

VI. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Avant de proposer une interprétation des phénomènes observés, nous rappellerons brièvement les principaux résultats concernant d'une part, l'étude de l'influence de la nature de l'électrode et de la concentration sur le potentiel critique en solution très diluée, d'autre part, la cinétique du dépôt de Bi sur Au.

(*) Les données des courbes cinétiques offrent la possibilité de tracer les courbes quantités déposées-potentiel pour différentes durées d'électrolyse. Ceci a été fait à la concentration 10^{-8}N pour des électrolyses de 2,4 et 8 heures (fig. 18). Bien que les parties rectilignes aient des inclinaisons différentes, les potentiels critiques ainsi déterminés varient peu (0,01 à 0,02 v) et sont très voisins de la valeur obtenue en considérant les quantités déposées à l'équilibre. Les résultats des courtes électrolyses qu'on effectue habituellement n'entraîne pas en général, d'erreur appréciable dans la détermination du potentiel critique comme nous l'avions déjà indiqué précédemment.

a) Influence de la nature de l'électrode.

Le potentiel de décomposition de deuxième espèce dépend de la nature de l'électrode et de son état de surface ; on observe avec certains métaux un déplacement de ce potentiel vers les valeurs soit plus positives, soit plus négatives que celles calculées à partir du potentiel normal de l'élément par la loi de NERNST (sous-tension dans les dépôts de Pb et Bi sur Pt, surtension dans les dépôts de Pb, Bi et Po sur Ta et de Po sur W).

b) Influence de la concentration.

Le potentiel critique de Bi sur Au varie suivant la loi de NERNST entre 3.10^{-7} et 10^{-13}N. Dans le dépôt de Pb à 10^{-10}N le potentiel critique sur Au, Ag, Cu et Bi coïncide avec celui calculé à partir du potentiel normal par la loi de NERNST. Dans le dépôt de ce même élément sur Pt entre les concentrations 10^{-10} et 10^{-6}N, le potentiel critique conserve approximativement la même valeur. Quand on passe de la concentration 10^{-8} à 10^{-13}N, la variation de potentiel critique de Po sur Au est en sens inverse de celle prévue par la loi de NERNST. A 10^{-13}N, le potentiel de décomposition de cet élément dépend de l'état de surface de l'électrode et de l'acidité de la solution.

c) Dépôts maxima.

Les expériences cinétiques de dépôt de RaE sur Au (aux concentrations 3.10^{-7}, 10^{-8} et 10^{-12}N) ont confirmé l'existence à chaque potentiel d'une limite x_{max} de la quantité déposée, d'autant plus grande que le potentiel est plus négatif. L'évolution du dépôt en fonction du temps obéit à une loi analogue à celle qui règle le dépôt de Po. Mais comme dans ce dernier cas, la variation de x_{max} avec le potentiel E est seulement en accord qualitatif avec la loi de HERZFELD. Pour obtenir un accord quantitatif, le potentiel E devrait être multiplié par un facteur de l'ordre de 0,1 à 0,3.

Pour interpréter ces données expérimentales, il est essentiel de tenir compte du fait qu'il s'agit toujours de quantités de radioélements insuffisantes pour former une couche monoatomique et que les processus qui interviennent au cours de la formation d'une telle couche diffèrent profondément de ceux qui ont lieu quand l'électrode est entièrement recouverte par le dépôt.

Nos expériences ont mis en évidence le rôle important joué par la nature et l'état de surface de l'électrode ; celle-ci influe seulement sur la fixation des atomes déchargés. Il est donc logique d'admettre avec ERDEY-GRUZ et VOLMER ([21]) que cette étape consécutive à la décharge est, dans le cas des dépôts des métaux, la plus lente, et par suite détermine l'évolution des phénomènes.

Nous adopterons de plus le point de vue déjà mentionné d'AUDUBERT et d'HAISSINSKY selon lequel la relation entre la vitesse de dépôt et le potentiel de l'électrode dépend de l'énergie d'activation de la décharge et de celle du processus inverse, l'ionisation.

Notons qu'il n'est pas possible d'évaluer la contribution de cette étape de fixation au bilan énergétique de la réaction électrochimique. En effet, si on écrit, comme plus haut, le potentiel de décharge sous la forme :

$$E = H - I + \Phi - A \qquad (1)$$

(où H et I sont indépendants de la nature de l'électrode), des deux termes Φ (affinité électronique du métal) et A (énergie d'adsorption) qui dépendent du métal, seul le premier est connu.

L'interprétation de HAISSINSKY, basée sur l'hypothèse des centres actifs, et rappelée dans l'introduction permet d'expliquer un certain nombre de résultats observés ; nous la préciserons ici à la lumière des faits expérimentaux nouveaux.

M. HAISSINSKY avait envisagé non seulement l'existence de centres actifs, mais également d'une variation de leur « activité ». Cette suggestion est en accord avec la conception actuelle des centres actifs ([45]). Les travaux de cinétique hétérogène concernant la catalyse de contact ont conduit, en effet, à considérer la surface active comme constituée d'une grande variété de centres ou de plages d'activité plus ou moins grande, les centres de chaque type étant en nombre différent et ayant des énergies d'adsorption différentes.

Le problème se pose alors de déterminer la forme de la distribution N (A) des centres en fonction de l'énergie d'adsorption A. Une distribution exponentielle avait été envisagée par CONSTABLE ([46]), puis par CREMER et SCHWAB ([47]) pour rendre compte de certains résultats expérimentaux de catalyse. Récemment plusieurs auteurs ([48]) ont montré qu'on pouvait, par des transformations algébriques convenables, trouver la forme de la distribution, à partir de l'isotherme d'adsorption ou résoudre le problème inverse. En particulier, la seule distribution N (A) possible correspondant à une isotherme de FREUNDLICH serait une fonction exponentielle (*), tandis que N (A) serait différente de zéro pour une seule valeur de A dans le cas d'une isotherme de LANGMUIR. Des isothermes de LANGMUIR et de FREUND-

(*) SIPS ([50]) a montré très récemment que, pour conserver une signification physique aux limites d'intégration intervenant dans les transformations, l'isotherme la plus simple qui puisse être retenue, était en réalité de la forme $\left(\frac{c}{(c + a)}\right)^n$ qui, pour des valeurs de c petites, se réduit à une isotherme de FREUNDLICH.

LICH représentent les conditions limites correspondant d'une part à une surface homogène, d'autre part à une surface très hétérogène ([49]).

Nos expériences semblent montrer que la quantité déposée varie dans le dépôt de RaE en fonction de la concentration suivant une loi de FREUNDLICH, d'autre part elles ont mis en évidence l'hétérogénéité de la surface. Nous supposerons donc qu'il existe une distribution exponentielle des centres actifs en fonction de l'énergie d'adsorption et nous chercherons à l'aide de cette hypothèse à expliquer les faits expérimentaux.

Si nous admettons alors que l'énergie d'adsorption décroît à mesure que la surface se couvre, en d'autres termes que l'énergie d'adsorption est liée à l'hétérogénéité de la surface et que, pour une surface entièrement recouverte, elle est minimum et égale à a, nous pouvons écrire que le nombre N des centres ayant une énergie d'adsorption A est :

$$N = N_1 e^{\frac{-(A-a)}{RT}} \qquad (2)$$

A diminuant de sa valeur maximum b jusqu'à a, le nombre de centres actifs correspondant aux différentes valeurs d'énergie d'adsorption comprises entre b et a, croît de $N_1 e^{\frac{-(b-a)}{RT}}$ à N_1 qui représente donc le nombre de centres de décharge quand le dépôt recouvre toute la surface. Le nombre de centres actifs pourra, par conséquent, changer d'un métal à un autre par suite des différences d'énergie d'adsorption.

L'hétérogénéité de la surface entraîne une variation de l'énergie d'activation. EVANS et POLANYI ([51]) admettent que celle-ci, quand on passe d'un élément de surface à un autre est une fraction de la variation d'énergie d'adsorption :

$$\Delta A = -h\,\Delta W \qquad (3)$$

Nous supposerons, comme l'a déjà fait M. HAISSINSKY, qu'une variation d'énergie d'adsorption déplace seulement la courbe (2) d'énergie potentielle de l'atome sur l'électrode (fig. 1) sans en changer la forme de même qu'une variation du champ électrique se traduit par un déplacement de la courbe (1) d'énergie potentielle de l'ion en solution (*).

Comme il a été dit plus haut, la courbe (2'), de même allure que (2), correspondra à un centre moins actif et le dépôt sur un tel centre nécessitera une énergie d'activation de décharge W plus grande.

Au contraire, l'énergie d'activation d'ionisation W varie peu quand on passe d'un centre à un autre moins actif (fig. 1).

Si nous envisageons maintenant la variation du potentiel critique avec la nature de l'électrode, nous pouvons dire qu'elle est liée au degré d'interpénétration des courbes (1) et (2).

— Si le potentiel critique de l'élément Me déposable est le même sur des électrodes de métaux différents (I) et (II), ceci signifierait que l'énergie d'activation nécessaire au début de la décharge est la même, autrement dit, le début de la décharge se produit sur des centres actifs pour lesquels la courbe (2) occupe la même position par rapport à (1) pour les deux métaux. La différence $\Phi - A$ reste alors constante (**) ; si $\Phi_I < \Phi_{II}$, avec le deuxième métal le dépôt commence sur des centres plus actifs qu'avec le premier (puisque $A_{II} = A_I + \Phi_{II} - \Phi_I$) et par suite moins nombreux. Le fait que le potentiel critique soit le même pour deux métaux n'implique donc pas que la quantité déposée et la forme de la courbe de décomposition soient les mêmes.

— Si avec un métal III, on observe une sous-tension, les premiers atomes se déposent sur des centres pour lesquels $\Phi_I - A_I > \Phi_{III} - A_{III}$, c'est-à-dire pour lesquels la courbe (2) est en-dessous de celle correspondant au potentiel critique sur le métal I.

— Au contraire, lorsque le potentiel de dépôt sur un métal IV est déplacé vers les valeurs négatives, nous pouvons conclure qu'il n'y a pas de centres actifs pour lesquels $\Phi_{IV} - A_{IV} = \Phi_I - A_I$ et pour tous les centres $\Phi_{IV} - A_{IV} > \Phi_I - A_I$.

Ecrivons maintenant, comme l'ont fait LANGMUIR et KINGDON ([15]) dans leur étude de l'adsorption de Cs sur une surface de tungstène, l'énergie d'adsorption sous la forme :

$$A = A_i + \Phi - I$$

où A_i est l'énergie d'arrachement de l'ion de la surface.

Si on admet comme nous l'avons déjà indiqué, $A_i = I$, c'est-à-dire $A = \Phi$, la liaison ion absorbé-surface métallique serait, pour les centres correspondant au potentiel critique, la même qu'entre l'ion et les électrons de valence, tandis que la relation $\Phi_I - A_I = \Phi_{II} - A_{II}$ entraîne seulement $A_{iI} = A_{iII}$, c'est-à-dire que la liaison entre l'ion adsorbé et la surface métallique est la même pour les deux métaux I et II.

(*) FRUMKIN et ses collaborateurs ([52]) ont tenu compte, dans l'étude cinétique de la décharge d'hydrogène sur Pt, de la variation d'énergie d'adsorption. Le nombre h de la relation (3) aurait la même valeur que le coefficient de transfert α autrement dit une variation égale d'énergie d'adsorption ou d'énergie lectrique entraînerait la même variation de l'énergie d'activation.

(**) Cette relation et les suivantes s'entendent dans le cas d'un élément Me monovalent.

Dans le cas d'une sous-tension au contraire :

$$A_{iIII} > A_{iI}$$

Considérons alors les résultats des expériences de ThB sur les différents métaux étudiés ; d'après ce qui précède, le début du dépôt sur Au, Ag et Cu aurait lieu sur des centres pour lesquels on aurait approximativement :

$$A_{iCu} = A_{iAg} = A_{iAu}$$

Par contre, pour Pt, les centres de décharge seraient tels que :

$$A_{iPt} > A_{iAu}$$

Le dépôt sur Pt (métal de transition) s'effectue plus facilement que sur Au, Ag, ou Cu (métaux à sous-couches d complètes). Il a lieu sur des centres d'énergie d'adsorption plus grande et demande une énergie d'activation plus petite. On peut donc penser que la variation de potentiel critique avec la nature de l'électrode est liée à la configuration électronique de la surface. Dans le même ordre d'idées, plusieurs auteurs [53] ont cherché une relation entre la configuration électronique de la surface et son activité catalytique : celle-ci diminue quand les bandes d sont remplies et il en résulte une augmentation d'énergie d'activation (*).

Dans les dépôts sur Ta enfin, le retard à la neutralisation que nous avons constaté, semble résulter d'effets secondaires, en particulier de la passivité de ce métal : la facilité avec laquelle il se recouvre de couches d'oxyde est bien connue et on peut penser que les centres les plus actifs sont « bloqués » et ne peuvent participer au dépôt. Nous avons déjà indiqué qu'une polarisation cathodique ennoblit Ta, par suite du recouvrement de la surface par une couche d'oxyde. Elle aurait donc pour conséquence de bloquer partiellement les centres qui auraient été vacants en l'absence de polarisation et de rendre le potentiel critique encore plus négatif.

L'étude du dépôt de Po sur Au à 10^{-13}N a fait apparaître un déplacement de potentiel critique en sens inverse de celui prévu par la loi de NERNST quand on passe de la concentration 10^{-8} à 10^{-13}N. Ce phénomène est à rapprocher des observations de M. HAISSINSKY [4], puis de J. DANON et M. HAISSINSKY [30] relatives à des dépôts importants de ThC sur Au à 10^{-13}N et 10^{-16}N pour des potentiels plus positifs que le potentiel critique. Nous devons remarquer que ces dépôts qui sont apparents seulement aux très faibles concentrations ne correspondent qu'à un petit nombre de transitions de la solution vers l'électrode et se produisent même sur des métaux, tels qu'Au ou Ag, pour lesquels le potentiel critique est en général celui obtenu par extrapolation du potentiel normal. Ils sont modifiés par des facteurs n'ayant habituellement aucune influence (acidité de la solution, agitation dans le cas de Po) ou par un traitement préalable de l'électrode (polarisation cathodique pour ThC). Les déplacements importants de potentiel constatés (sous-tension de 0,15 v dans le cas de Po) laissent prévoir que l'énergie d'activation de la décharge doit être très petite. L'influence de l'origine de l'électrode et des traitements subis au cours de sa préparation ainsi que l'importance des raccourcissements des trajectoires des rayons α, permettent de penser que ces dépôts ont lieu sur des défauts de la surface qui se comporteraient comme des centres particulièrement actifs, très sensibles à l'action d'atomes étrangers. Différents auteurs [54] ont indiqué en effet qu'il fallait distinguer les réactions qui dépendent de l'état de surface de celles qui dépendent de la structure cristalline. On a envisagé [55] dans le premier cas (pour lequel l'énergie d'activation aurait des valeurs extrêmement faibles), la possibilité de réaction par passage à travers la barrière de potentiel (effet tunnel). Il est possible qu'une telle hypothèse soit à retenir dans les dépôts dont il vient d'être question.

Considérons maintenant l'évolution du dépôt au-delà du potentiel critique. Tandis que la valeur de ce dernier dépend directement des termes d'énergie libre correspondant aux différentes étapes du processus et fournit une mesure de la variation d'énergie libre de la réaction de décharge, l'évolution du dépôt fait intervenir les probabilités des ions de se décharger et de se fixer sur l'électrode. Ces dernières varient avec l'énergie d'activation qui caractérise les états intermédiaires auxquels l'ion doit s'élever pour que la réaction ait lieu.

Nous devons tenir compte de l'hétérogénéité de la surface, c'est-à-dire qu'à un potentiel donné, les atomes déchargés ne peuvent se fixer qu'en un certain nombre de points de la surface. Les phénomènes de dépôt sont donc liés à l'importance relative du nombre d'ions susceptibles d'être déchargés (ayant une énergie égale à l'énergie d'activation nécessaire) et du nombre de places vacantes sur l'électrode. Le fait qu'à nombre égal d'atomes de Po déposés, le raccourcissement des trajectoires des rayons α soit plus grand à 10^{-13} qu'à 10^{-9} N illustre, comme nous l'avons déjà dit, cette idée.

Le dépôt peut être ralenti si tous les ions aptes à la décharge ne trouvent pas de centres disponibles sur l'électrode et l'augmentation avec le potentiel sera plus lente que si la fixation peut avoir lieu en un point quelconque de la surface. C'est ce que

(*) ELEY (d'après DOWDEN et REYNOLDS [53]) a constaté par exemple que l'activité catalytique d'alliages Pd-Au diminue quand on augmente la proportion de Au de manière à « remplir » la bande d. Il s'en suit une augmentation de l'énergie d'activation.

traduit la vérification seulement qualitative de la loi de HERZFELD. En effet, il est peu probable que dans l'équation (*) :

$$\frac{x_0 - x_{max}}{x_{max}} = \frac{k_1}{k_2} e^{-\frac{W - W'}{RT}} e^{\frac{(\alpha+\beta)\, nFE}{RT}} = P\, e^{\frac{(\alpha+\beta)\, nFE}{RT}} \qquad (4)$$

la somme $\alpha + \beta$, puisse prendre des valeurs aussi petites (0,13 dans le cas du dépôt de RaE à 10^{-8}N) que celles nécessaires pour que la loi soit vérifiée quantitativement dans les cas expérimentaux étudiés.

Avant de chercher, en tenant compte des observations précédentes, la relation qui règle la marche du dépôt, nous devons remarquer que de l'équation de HERZFELD (équation (4) dans laquelle $\alpha + \beta = 1$) on déduit :

$$p_{max} = \frac{x_{max}}{x_0} = \frac{P}{P + e^{-\frac{nFE}{RT}}} \qquad (5)$$

Cette équation représente bien une courbe en « S » de même allure que les courbes expérimentales, donnant la variation de p avec E, mais elle ne rend pas compte du fait que le dépôt à un potentiel donné, dépend de la nature du métal et que la courbe peut être plus ou moins étalée (la largeur de celle-ci est en effet d'autant plus grande que le coefficient de E est plus grand).

On montre facilement que ces courbes présentent un point d'inflexion pour :

$$p = 50\ \% \text{ et } E_{50\%} = -\frac{RT}{nF} \text{Log. } P$$

De cette relation, il résulte que si P ne varie pas avec la concentration, E_{50} % ne sera pas modifié non plus par cette dernière, ce qui a été constaté pour le dépôt de Rd-Ag, par ROGERS et ses collaborateurs [6] tant qu'il s'agit de couches inférieures à une couche monoatomique. Il ne doit en être ainsi que dans des cas particuliers et ce point de vue ne peut être retenu lorsque le potentiel critique varie avec la concentration, car les courbes à différentes concentrations formeraient alors un faisceau passant par le point E_{50} %. Nos expériences de dépôt de RaE sur Au montrent au contraire qu'entre 3.10^{-7}N et 10^{-12}N, E_{50} % est déplacé en même temps que le potentiel critique et que Log. P (ordonnée à l'origine des droites de HERZFELD) n'est pas constant. Il en est de même dans le dépôt de Po sur Au entre 10^{-9} et 10^{-13}N. D'ailleurs, si dans certains cas le potentiel critique restait inchangé à différentes concentrations, il n'en serait pas obligatoirement ainsi pour E_{50} %, les courbes de dépôt pouvant être plus ou moins étalées. Dans le dépôt de ThB sur Pt par exemple (il ne s'agit pas dans ce cas d'expériences à l'équilibre), le potentiel critique varie peu entre 10^{-6} et 10^{-10} N alors que les pourcentages représentant la moitié des pourcentages maxima (après 2 heures de dépôt) correspondent à des potentiels nettement différents.

Toutes ces considérations conduisent à introduire dans l'équation généralisée par AUDUBERT :

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (x_0 - x)\, e^{-\frac{W - n\alpha FE}{RT}} - k_2 x e^{-\frac{W' + \beta nFE}{RT}} \qquad (6)$$

la variation de l'énergie d'activation de la décharge au cours du dépôt (l'énergie d'activation d'ionisation restant constante).

D'après (3) nous pouvons écrire :

$$A - A_0 = -h\,(W - W_0) \qquad (7)$$

où W_0 et A_0 sont l'énergie d'activation et l'énergie d'adsorption correspondant aux centres sur lesquels a lieu le début du dépôt.

En portant la valeur de W dans (6) :

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (x_0 - x)\, e^{-\frac{W_0 - n\alpha FE}{RT}} e^{\frac{A - A_0}{hRT}} - k_2 x e^{-\frac{W' + n\beta FE}{RT}} \qquad (8)$$

$$= k_1 (x_0 - x)\, e^{-\frac{W_0 - n\alpha FE}{RT}} \frac{e^{-\frac{(A_0 - a)}{hRT}}}{e^{-\frac{(A - a)}{hRT}}} - k_2 x e^{-\frac{W' + n\beta FE}{RT}} \qquad (9)$$

La vitesse de dépôt est ainsi fonction du nombre N de centres sur lesquels la décharge est possible au potentiel E : en effet on peut écrire :

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (x_0 - x)\, e^{-\frac{W_0 - n\alpha FE}{RT}} \left[\frac{N_0}{N}\right]^{1/h} - k_2 x e^{-\frac{W' + n\beta FE}{RT}} \qquad (10)$$

où N_0 représente le nombre de centres au début du dépôt :

$$N_0 = N_1\, e^{-\frac{(A_0 - a)}{RT}}$$

(*) Dans toutes les équations écrites ci-dessous, E représente la différence de potentiel électrode-solution et non le potentiel rapporté à l'électrode de calomel.

De (8) on déduit qu'à l'équilibre, pour lequel $\frac{dx}{dt} = 0$ on a :

$$\frac{x_{max}}{x_0 - x_{max}} = P\ e^{\frac{(\alpha+\beta)\,nFE}{RT}}\ e^{\frac{(A - A_0)}{hRT}} \quad (11)$$

avec $P = \frac{k_1}{k_2}\ e^{-\frac{W_0 - W}{RT}}$

Pour conserver la variation exponentielle de $\frac{x_{max}}{x_0 - x_{max}}$ en fonction de E (à une concentration donnée), il faut admettre, en supposant comme nous l'avons déjà fait que la fixation a lieu sur des centres d'énergie d'adsorption d'autant plus petite que E est plus grand, que :

$$A - A_0 = -k\,(E - E_0) \quad (12)$$

Il s'ensuit que :

$$\frac{x_{max}}{x_0 - x_{max}} = P'\ e^{\left[(\alpha+\beta)\,nFE - \frac{k}{h}\right]\frac{E}{RT}} \quad (13)$$

Le deuxième membre de l'équation (13) s'écrit :

$$P'e^{\left[1 - \frac{k}{h\,(\alpha+\beta)\,nF}\right](\alpha+\beta)\frac{nFE}{RT}}$$

La considération de la variation d'énergie d'activation de décharge conduit donc à multiplier le terme $(\alpha + \beta)\frac{nFE}{RT}$ de l'équation de HERZFELD par un coefficient plus petit que 1 (h et k étant des nombres positifs) ce qui est nécessaire, comme nous l'avons déjà indiqué, pour que cette équation soit vérifiée quantitativement.

De (13) nous tirons :

$$p_{max} = \frac{x_{max}}{x_0} = \frac{P'}{P' + e^{-\left[(\alpha+\beta)\,nF - \frac{k}{h}\right]\frac{E}{RT}}}$$

$$= \frac{P}{P + e^{-\left[(\alpha+\beta)\frac{nFE}{RT}\ e^{\frac{-(A-A_0)}{hRT}}\right]}} \quad (14)$$

relation qui donne la variation du pourcentage déposé en fonction du potentiel pour une quantité initiale x_0 ou une concentration données. A partir de la deuxième expression de (14), on constate que le pourcentage déposé dépend de deux exponentielles qui varient en sens inverse ; en effet, lorsque E augmente, $e^{-(\alpha+\beta)\frac{nFE}{RT}}$ diminue ; $A - A_0$ est < 0 et augmente constamment en valeur absolue, par suite $e^{-\frac{A - A_0}{hRT}}$ est toujours ≤ 1. A une concentration donnée, ce terme augmente depuis 1 ($A = A_0$ début de dépôt) jusqu'à $e^{-\frac{A_1 - A_0}{hRT}}$ (A_1 représentant l'énergie d'adsorption des centres actifs pour lesquels toute la quantité en solution est déposée) ; sa valeur maximum $e^{-\frac{(a - A_0)}{hRT}}$ est atteinte, lorsque la concentration augmente, pour le potentiel auquel on peut déposer une couche monoatomique sur l'électrode. En définitive, on voit donc que le pourcentage déposé à un potentiel et une concentration donnés, est inférieur à celui auquel on devrait s'attendre si A, et par suite W, ne variait pas au cours du dépôt et qui serait :

$$\frac{P}{P + e^{-(\alpha+\beta)\frac{nFE}{RT}}}$$

cas qui correspond d'après (14) à $A = A_0$, c'est-à-dire au début du dépôt. Le désaccord de la loi de HERZFELD avec les données expérimentales serait dû essentiellement au fait qu'elle suppose l'énergie d'activation de décharge constante au cours du dépôt.

La fonction $x_{max} = f\,(E)$ (équation 14) doit être croissante (avec notre convention pour E), ce qui nécessite que $(\alpha + \beta)\,nF > \frac{k}{h}$; si dans certains cas $(\alpha+\beta)nF = \frac{k}{h}$, le dépôt serait indépendant du potentiel, ce qui a été observé dans le dépôt de H par FRUMKIN et ses collaborateurs ([56]).

La courbe représentative de l'équation (14) présente un point d'inflexion pour :

$$E = E_{50\,\%} \text{ et } p_{max} = 50\ \%$$

On a alors :

$$P = e^{-(\alpha+\beta)\frac{nFE_{50\,0/0}}{RT}}\ e^{-(A_{50\,0/0} - A_0)\frac{1}{hRT}}$$

(A_{50} % et E_{50} % étant l'énergie d'adsorption des centres et le potentiel de l'électrode correspondant au dépôt de la moitié de la quantité initiale).

On en déduit :

$$E_{50}\ \% = \frac{1}{(\alpha+\beta)\,nF}\left[\frac{A_0 - A_{50}\ \%}{h} + W_0 - W' - RT\ \mathrm{Log.}\ \frac{k_1}{k_2}\right]$$

relation qui montre que E_{50} % dépend de l'intervalle d'énergie d'adsorption dans lequel se produit le dépôt et peut donc être différent pour deux métaux avec

lesquels le potentiel critique serait le même. La largeur de la courbe de dépôt est donc fonction de la distribution des centres actifs sur le support.

Considérons maintenant l'influence de la concentration sur la cinétique du dépôt. Si une isotherme de FREUNDLICH ($\log a_d = m \log a_s + p$) représente la variation de la quantité déposée a_d en fonction de celle restant en solution a_s, pour des potentiels équidistants à chaque concentration du potentiel critique à cette concentration, on a :

$$\frac{\log a_d - \log a'_d}{\log a_s - \log a'_s} = m \quad \text{où } m < 1$$

avec a_d, a_s quantités déposée et en solution respectivement à la concentration C et au potentiel E et a'_d a'_s les mêmes quantités à la concentration C′ (inférieure à C) et au potentiel E′, E et E′ étant tels que : $E - E_0 = E' - E'_0$ (E_0 et E'_0 potentiels critiques aux concentrations C et C′).

On en déduit facilement que : $p'_{max} > p_{max}$ (p_{max} et p'_{max} pourcentages déposés à E et E′). Il en résulte que la courbe de décomposition à la concentration C′ est moins étalée qu'à la concentration supérieure C. Le déplacement de $E_{50}\%$ sera par conséquent inférieur à celui du potentiel critique quand la concentration passe de C à C′, ce que nous avons observé dans le dépôt de Bi entre 10^{-8} et 10^{-12}N: $E_{50}\%$ est déplacé de 0,03 v, le potentiel critique de 0,09 v.

A des courbes de décomposition parallèles, correspondraient au contraire des pourcentages (définis plus haut) p et p′ égaux et on aurait $a_d = ka_s$, c'est-à-dire qu'une isotherme de HENRY serait applicable.

De nouvelles expériences sont nécessaires à d'autres concentrations et pour divers métaux afin de déterminer d'une manière précise la forme de l'isotherme.

Nous espérons avoir montré que les phénomènes correspondant à la formation d'une couche monoatomique diffèrent profondément de ceux qui se produisent avec des quantités plus grandes et mis en évidence le rôle essentiel que joue l'hétérogénéité de la surface.

Malheureusement comme un certain nombre de données importantes ne sont pas connues (forme des courbes d'énergie potentielle, énergie d'adsorption), les explications que l'on peut envisager ne conduisent qu'à une représentation approximative des phénomènes. Les progrès sans cesse réalisés dans le domaine de la cinétique hétérogène et les résultats de nouvelles expériences fourniront sans doute des indications précieuses permettant de préciser davantage ces questions.

VII. CONCLUSIONS

Les principaux résultats de ce travail ainsi que ceux obtenus dans la détermination des potentiels critiques (et publiés par ailleurs) peuvent se résumer ainsi :

A) Le potentiel critique du dépôt cathodique de Po, Pb et Bi a été déterminé par la méthode d'HEVESY et PANETH sur divers métaux et à différentes concentrations.

1° A une concentration donnée, il dépend de la nature de la cathode :

— Les dépôts de Po à 10^{-9}N sur Ta et sur W présentent des surtensions par rapport au potentiel critique sur Au. Dans le cas de Ta, cette surtension est augmentée par une polarisation cathodique préalable de ce métal.

— A 10^{-13}N, le dépôt de Po sur Au commence à un potentiel plus positif que sur Ag.

— Sur Au, Ag, Cu et Bi le potentiel critique de Pb (ThB) à 10^{-10}N est le même et coïncide avec la valeur déduite du potentiel normal par la loi de NERNST. Par contre, il est déplacé vers les valeurs positives de 0,15 v dans le dépôt sur Pt, vers les valeurs négatives de 0,18 v dans le dépôt sur Ta.

— Sur ces deux derniers métaux, des déplacements de même sens que ci-dessus ont été observés par rapport à la valeur trouvée sur Au dans le dépôt de Bi (ThC) à 10^{-13}N.

2° La variation de potentiel critique dans le dépôt de Po avec la concentration entre 10^{-8} et 10^{-13}N est en sens inverse de celle prévue par la loi de NERNST. A 10^{-13}N, le potentiel de décomposition dépend notablement de l'acidité de la solution et de l'état de surface de l'électrode de sorte qu'il est difficile d'attribuer une signification thermodynamique précise au potentiel ainsi déterminé.

L'examen photographique, à l'aide de plaques utilisées en physique nucléaire, des dépôts obtenus sur Au à 10^{-13}N révèle un raccourcissement important des trajectoires des rayons α de Po correspondant à une pénétration et à une fixation profonde des atomes de radioéléments dans la surface. Ce raccourcissement existe encore, bien qu'atténué, à 10^{-9}N pour des quantités de radioélément du même ordre de grandeur que celles déposées à partir des solutions 10^{-13}N, il disparaît au contraire si elles sont 10^3 fois plus grandes.

L'état de surface de l'électrode joue un rôle important dans ce phénomène qui montre qu'une fraction seulement de la surface, particulièrement active, participe au processus de dépôt.

— Dans le dépôt de Bi sur Au (avec RaE comme indicateur), le potentiel critique varie en fonction de la concentration suivant la loi de NERNST entre 3.10^{-7} et 10^{-12}N. Dans ce domaine, la quantité déposée varie, semble-t-il, en fonction de la quantité en solution suivant une isotherme de FREUNDLICH.

— Dans le dépôt de Pb sur Pt (avec ThB comme indicateur), le potentiel critique conserve approximativement la même valeur à 10^{-6}, 10^{-8} et 10^{-10}N bien que l'allure des courbes de dépôt soit différente. Le phénomène est totalement modifié quand le dépôt est supérieur à une couche monoatomique.

3° Les résultats précédents montrent que les mesures de potentiel critique aux grandes dilutions ne doivent être utilisés qu'avec prudence pour déterminer par extrapolation le potentiel électrochimique normal inconnu d'un élément.

B) 1° Nous avons réalisé un dispositif électronique permettant de maintenir le potentiel d'une électrode constant par rapport à une électrode de référence à ± 0,005 v près pour les expériences de longue durée.

2° Cet appareil a été utilisé dans l'étude de la cinétique du dépôt de Bi sur Au à 3.10^{-7}, 10^{-8} et 10^{-12}N par la méthode de F. JOLIOT. La loi donnant l'évolution du dépôt avec le temps est analogue à celle du dépôt de Po sur Au et on observe pour chaque potentiel une quantité limite déposable, d'autant plus grande que le potentiel de la cathode est plus négatif.

A ces trois concentrations, la loi de HERZFELD est vérifiée seulement qualitativement ; un accord quantitatif exigerait que le potentiel soit multiplié par un facteur compris entre 0,1 et 0,3.

C) Nos résultats ont été interprétés à l'aide de la théorie des centres actifs en tenant compte des progrès récents réalisés dans l'étude de la cinétique hétérogène, en particulier de l'existence d'un véritable « spectre » de centres actifs caractérisés par des énergies d'adsorption variables. Nous avons admis une répartition exponentielle de ces centres en fonction de l'énergie d'adsorption.

La variation du potentiel critique avec la nature de l'électrode dépend de la position relative des courbes d'énergie potentielle de l'ion en solution et de l'atome sur l'électrode et en définitive de l'énergie d'adsorption des centres actifs sur lesquels a lieu le début du dépôt. Les déplacements de potentiel observés dans les dépôts sur Pt par rapport au potentiel de dépôt sur Au semblent liés à la configuration électronique de la surface. Les dépôts inattendus de Po sur Au à 10^{-13}N se produiraient sur des centres particulièrement actifs constitués par des défauts de la surface.

Nous avons modifié l'équation donnant la vitesse de dépôt en fonction du potentiel de l'électrode, en introduisant la variation, au cours du dépôt, de l'énergie d'adsorption. Les phénomènes cinétiques sont alors fonction, d'une part, du potentiel de l'électrode, d'autre part, du nombre de centres de décharge vacants sur l'électrode. Ce dernier facteur limite la vitesse du dépôt, ce qui peut expliquer la variation trop lente de la quantité déposée en fonction du potentiel constatée dans la vérification de la loi de HERZFELD.

BIBLIOGRAPHIE

(1) HEVESY et PANETH. — *Wien. Ber.*, 122 (1913), 1037 *Ibid.*, 123 (1914), 1619.
(2) F. JOLIOT. — *J. Chim. Phys.*, 27 (1930), 119.
(3) MME WERTENSTEIN. — *C. R. Soc. Sci.*, Varsovie, 10 (1917), 771.
(4) M. HAISSINSKY. — *J. Chim. Phys.*, 32 (1935), 116.
(5) HEAL. — *National Research Council*, Montréal Labor, Report M. C., 33.
(6) ROGERS, KRAUSE, GRIESS Jr, EHRLINGER. — *J. Electrochem. Soc.*, 95 (1935), 33.
(7) HAISSINSKY. — *J. Chim. Phys.*, 29 (1932), 453 ; *Ibid.*, 30 (1933), 27.
(8) HAENNY et MIVELAZ. — *Helv. Chim. Acta*, XXXI (1948), 633.
(9) FLAGG et BLEIDNER. — *J. Chem. Phys.*, 13 (1945), 269.
(10) TAMMANN et WILSON. — *Z. Anorg. Chem.*, 173 (1928), 137.
(11) MME CAMARCAT, MM. BOUISSIÈRES et HAISSINSKY. — *J. Chim. Phys.*, 46 (1949), 153.
(12) G. HEVESY. — *Phil. Mag.*, 23 (1912), 628.
(13) HERZFELD. — *Phys. Z.*, 14 (1913), 29.
(14) M. HAISSINSKY. — *J. Chim. Phys.*, 43 (1946), 21 ; Electrochimie des substances radioactives et des solutions extrêmement diluées, *Act. Scient.*, n° 1009, Paris (1946).
(15) LAMGMUIR et KINGDON. — *Proc. Roy. Soc. A.*, 107 (1925), 61.
(16) GURNEY. — *Proc. Roy. Soc. A.*, 134 (1932), 137.
(17) BOWDEN et RIDEAL. — *Proc. Roy. Soc. A.*, 120 (1928), 59.
(18) FRUMKIN. — *Z. Phys. Chem. A.*, 164 (1933), 121 ; *Phys. Z. Sowiet Un.*, 4 (1933), 364.
(19) BUTLER. — *Proc. Roy. Soc. A.*, 157 (1936), 423.
(20) En particulier : BONET-MAURY. — *An. Physique*, 11 (1929), 253 ; E. RONA, *Wien Ber.*, 141 (1932), 533.
(21) ERDEY-GRUZ et VOLMER. — *Z. Phys. Chem. A.*, 157 (1931), 165 ; *Ibid. A.*, 150 (1930), 203.
(22) R. AUDUBERT. — *J. Phys.*, 3 (1942), 81.
(23) M. HAISSINSKY. — *C. R.*, 220 (1945), 356.
(24) AUDUBERT et VERDIER. — *J. Chim. Phys.*, 39 (1942), 48.
(25) M. GUILLOT et M. HAISSINSKY. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2 (1935), 239.
(26) A. COCHE et M. HAISSINSKY. — *C. R.*, 222 (1946), 1284.
(27) M. HAISSINSKY, A. COCHE et M. COTTIN. — *J. Chim. Phys.*, 44 (1947), 234.
(28) F. FŒRSTER. — *Elektrochemie Wasseriger Losungen*, Leipzig 1923.
(29) A. COCHE. — *C. R.* 225 (1947) 936.

(30) J. Danon et M. Haissinsky. — *J. Chim. Phys.* 47 (1950), 953.

(31) S. Loria. — *Wien. Ber.*, 124 (1915), 1077 ; *Ibid., Anz. Akad. Wiss. Krakau*, A (1917), 260 ; *Ibid.*, A (1916), 549.

(32) A. Coche, Mme Faraggi, MM. P. Avignon et M. Haissinsky. — *J. Phys.*, 10 (1949), 312.

(33) Schneidt. — *Wien. Ber.*, 138 (1929), 755.

(34) Rona et Schmidt. — *Wien. Ber.*, 136 (1927), 65.

(35) Hickling. — *Trans. Farad. Soc.* 38 (1942) 27.

(36) Caldwell, Parker et Diehl. — *Ind. Eng. Chem.* (Anal. Ed.), 16 (1944), 532 ; Diehl, *Electrochemical analysis with graded cathode potentiel control*, Colombus, Ohio, 1948.

(37) J. J. Lingane. — *Ind. Eng. Chem.* (Anal. Ed.), 17 (1945), 332 ; *Ibid., Trans. Farad. Soc., Electrode Process* (1947).

(38) C. J. Penther et D. J. Pompeo. — *Anal. Chem.*, 21 (1949), 178.

(39) Lamphere et Rogers. — *Anal. Chem.*, 22 (1950), 463.

(40) M. J. Allen. — *Anal. Chem.*, 22 (1950), 804.

(41) G. Lehmann. — *Progrès récents dans la conception des servomécanismes et systèmes de télécommande*, publication de l'O.N.E.R.A., Paris, 1948.

(42) Valley et Wallman. — *Radiation Laboratory Series*, vol. 18, New-York (1949).

(43) M. Haissinsky, Rosenblum et Walen. — *J. Phys.*, 10 (1939), 355.

(44) I. Curie. — *J. Chim. Phys.*, 22 (1925), 471.

(45) Colloque international sur l'adsorption et la cinétique hétérogène, Lyon, 1949, *J. Chim. Phys.*, 47 (1950).

(46) Constable. — *Proc. Roy. Soc. A*, 108 (1925), 355.

(47) Cremer et Schwab. — *Z. Phys. Chem. A*, 144 (1929), 243.

(48) Halsey et Taylor. — *J. Chem. Phys.*, 15 (1947), 624 ; Sips, *Ibid.*, 16 (1948), 490; Roginsky, *C. R. Ac. Sc.*, U. R. S. S., 45 (1944), 61, 194.

(49) H. S. Taylor. — *J. Chim. Phys.*, 47 (1950), 74.

(50) Sips. — *J. Chem. Phys.*, 18 (1950), 1024.

(51) Evans et Polanyi. — *Trans. Farad. Soc.*, 32 (1936), 1333.

(52) Dolin et Ershler. — *Acta Physicochim.*, U. R. S. S., 13 (1940), 747; Temkin et Pyzhev, *Ibid.*, 12 (1940), 327.

(53) Dowden et Reynolds. — *Nature*, 164 (1949), 50 ; Beeck. *Trans. Farad. Soc., Heterogeneous catalysis* (1950), 118.

(54) Colloque de catalyse hétérogène : discussion générale. — *J. Chim. Phys.*, 47 (1950), 309.

(55) Magat. — Colloque de catalyse hétérogène. — *J. Chim. Phys.*, 47 (1950), 439 ; Cremer, *Ibid.*, 444.

(56) Frumkin. — *Trans. Farad. Soc., Electrode Process* (1947). Rosenthal, Dolin et Ershler, *Acta. Physicochim.*, U. R. S. S., 21 (1946), 213.

DÉPÔTS ÉLECTROLYTIQUES EN SOLUTIONS TRÈS DILUÉES ET HÉTÉROGÉNÉITÉ DE LA SURFACE DES ÉLECTRODES

par J. DANON et M. HAISSINSKY
Institut du Radium, Paris

SOMMAIRE

Le potentiel critique du dépôt cathodique de Bi sur l'or, polarisé au préalable cathodiquement, varie avec la concentration suivant la loi électrochimique de Nernst jusqu'à 3.10^{-16}N. Sans polarisation préalable, le dépôt est caractérisé, à cette concentration, par une sous-tension. Comme dans d'autres cas d'électrolyse de solutions extrêmement diluées en ions déposables, l'équation de Herzfeld n'est pas vérifiée quantitativement. Sa validité qualitative est attribuée à une distribution exponentielle des « centres actifs » sur la surface de l'électrode. La répartition du bismuth entre une solution nitrique des ions Bi^{+++}, de 10^{-12} à 8.10^{-7}N, et une électrode d'argent, aux potentiels équidistants des potentiels critiques, suit deux isothermes de Freundlich, dont l'une aux très faibles concentrations a un exposant inférieur à l'unité, l'autre un exposant plus grand que 1. Ce résultat montre qu'aux très faibles recouvrements de la surface, c'est l'hétérogénéité de celle-ci avec une distribution exponentielle des énergies d'adsorption, qui détermine les modalités du dépôt ; aux recouvrements plus élevés, entre en jeu une interaction attractive entre les atomes de Bi déposés.

L'état actuel des problèmes liés au mécanisme de formation des dépôts électrolytiques inférieurs à une couche monoatomique a été exposé tout récemment par Coche (1) et par l'un de nous (2), et nous n'y reviendrons pas ici. Nous indiquons seulement que les faits expérimentaux acquis ont largement confirmé le rôle de la nature et de la structure superficielle, hétérogène, des électrodes dans ces électrolyses, tant du point de vue énergétique que cinétique, rôle que des considérations théoriques laissaient prévoir (3). Les recherches entreprises dans ce domaine doivent donc désormais être orientées non pas vers de nouvelles confirmations de ces facteurs, mais à l'utilisation des procédés radioactifs en électrochimie comme outil d'investigation de la structure des surfaces métalliques, des modifications que celles-ci subissent sous l'effet de divers traitements mécaniques, thermiques ou électriques ainsi que de leur évolution au cours de l'électrolyse elle-même. Le présent travail entre précisément dans le cadre de telles études.

L'importance de l'hétérogénéité de la surface a été mise en évidence par l'un de nous en collaboration avec Mme Faraggi et MM. Avignon et Coche (4), par l'étude du dépôt de Po sur or, argent, etc., en solution aussi diluée que possible, à la concentration-limite imposée par les appareils de mesure (10^{-13} à 10^{-14} N de Po). D'autre part, les expériences de Coche sur l'électrolyse de solutions diversement concentrées en Bi^{+++}, mais toujours très diluées, jointes aux expériences et interprétations antérieures, semblaient indiquer une répartition exponentielle des énergies d'adsorption sur une cathode en or.

Notre but a été d'examiner, d'une part, l'effet de la substitution de Bi à Po dans une première série d'expériences réalisées avec des solutions 10^{-16} N et, d'autre part, dans une deuxième série, celui de la variation de la nature du support en substituant l'argent à l'or. Ces dernières expériences ont conduit à des résultats nouveaux, qui ont été déjà brièvement signalés (5) et qui permettent, comme nous le verrons, de se faire une idée claire sur la marche du dépôt électrolytique, lorsque celui-ci progresse depuis un recouvrement de la surface aussi insignifiant qu'un millionième d'une couche monoatomique jusqu'à une couche complète.

Technique expérimentale. — Les premières expériences ont porté sur des solutions nitriques (HNO_3 N) de ThC, isotope de Bi, en équilibre radioactif avec les autres termes du dépôt actif de Th. L'utilisation d'un compteur à cloche, à fenêtre très mince en mica, partiellement perméable aux rayons α, a permis de pousser la dilution jusqu'à 10^{-16} N en Bi^{+++}, limite de concentration encore quantitativement mesurable avec cet appareil. Les méthodes et les techniques de préparation des sources et des mesures ont été décrites dans les publications antérieures de notre laboratoire. La détermination du potentiel critique du dépôt a été faite par l'ancienne méthode de Hevesy et Paneth en mesurant, pour divers potentiels, les quantités déposées à la cathode après un temps déterminé d'électrolyse (20 minutes). Le compteur a été étalonné, à l'aide d'une solution

dont la teneur absolue en ThC a été établie avec un électromètre à quadrants et une chambre d'ionisation à absorption totale des rayons α ; 6.000 coups/min. au compteur correspondaient, dans certaines conditions géométriques choisies, à 5.10^{-3} u.é.s. mesurées à la chambre d'ionisation.

Les autoradiographies des dépôts cathodiques sur Au, Ag et d'autres métaux ont été réalisées avec des plaques Ilford C2. Les trajectoires individuelles des rayons α ont été mesurées suivant la technique décrite précédemment (4).

Dans la deuxième série d'expériences nous avons déterminé la répartition *à l'équilibre* du bismuth entre les solutions nitriques contenant les ions de cet élément et une cathode d'Ag polarisée à un potentiel donné. Le but de ces mesures a été de : 1) vérifier si la variation du potentiel critique du dépôt sur ce métal avec la concentration initiale était conforme à l'équation électrochimique de NERNST, un résultat positif ayant été déjà obtenu par des mesures non à l'équilibre (6) ; 2) comparer la répartition, pour divers potentiels, avec l'équation de HERZFELD :

$$(1) \qquad E = \frac{RT}{VF} \ln \frac{k\,(a_0 - a_s)}{a_s} = \frac{RT}{VF} \ln . \frac{k a_d}{v a_s}$$

où a_0 est l'activité thermodynamique initiale des ions déposables en solution, a_s l'activité restante à l'équilibre et $a_d = a_0 - a_s$ correspond à l'activité disparue de la solution par dépôt ; 3) établir les isothermes de répartition en faisant varier la concentration initiale entre 10^{-12} et 8.10^{-7} N (où le dépôt atteint une couche monomoléculaire environ) dans des conditions de polarisation qui seront précisées plus loin.

Le radium E a été utilisé dans ces expériences comme indicateur radioactif. Elles ont été réalisées par le procédé de Joliot (7), c'est-à-dire avec une feuille mince métallique aménagée dans la cellule électrolytique de telle sorte qu'une de ces faces soit au contact de la solution et fonctionne comme cathode et l'autre renvoie le rayonnement qui est émis par le dépôt et traverse la feuille, à un compteur placé à une distance déterminée. Cette technique permet de suivre continuellement la marche du dépôt et d'établir éventuellement l'équation cinétique qui la régit.

La cellule a été taillée dans un bloc de plexiglas contenant des orifices pour le passage de l'anode (fil de Pt), d'un agitateur et d'un siphon électrolytique relié à une électrode de calomel saturée. Les impulsions produites dans le compteur par les rayons β incidents ont été amplifiées dans un appareil intégrateur, dont un milliampéremètre indiquait le nombre de chocs par unité de temps, et souvent automatiquement enregistrées sur papier. Le potentiel de la cathode a été maintenu constant pendant chaque expérience par un dispositif potentiométrique habituel. Le matériel électronique (compteurs, échelles, enregistreur) a été fourni par le Commissariat à l'Energie Atomique, Fort de Châtillon.

Expériences avec des solutions 10^{-16}N. — Le potentiel normal de Bi/Bi^{+++} étant E_h° : + 0,226 v., le potentiel critique de dépôt en solution 3.10^{-16}N calculé, par rapport à l'électrode de calomel saturée, est — 0,328 v. Les courbes a et b de la figure 1, obtenues sur des feuilles d'Au et d'Ag laminées, montrent que le potentiel mesuré est — 0,26 v pour la première électrode et — 0,14 v pour la seconde. Il y a donc un déplacement notable du potentiel vers des valeurs positives (sous-tension).

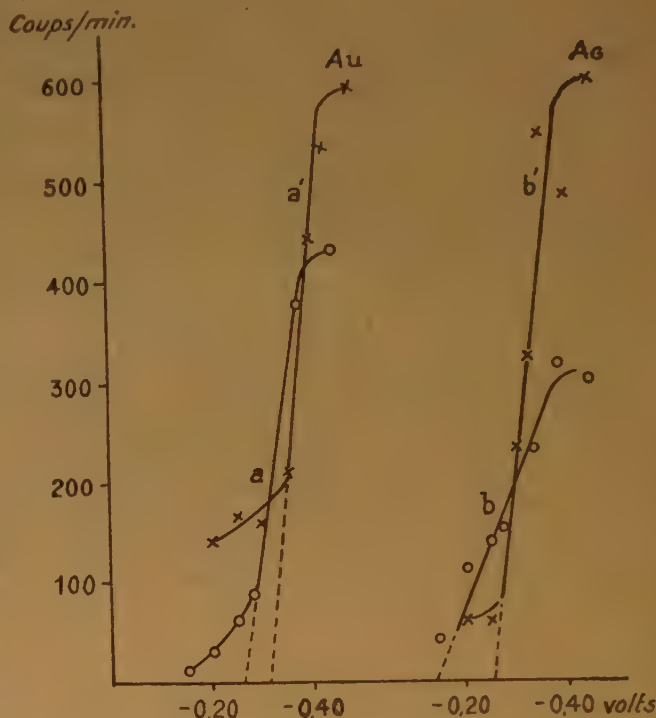


Fig. 1.

Dans ces expériences, la lame d'or, avant son utilisation comme électrode, a été simplement traitée à l'acide nitrique concentré et chaud, soigneusement lavée et séchée. La feuille d'Ag subissait un traitement rapide analogue, mais à HNO_3 dilué et froid. Or les expériences précédentes avaient déjà montré (6) que le dépôt cathodique de Bi en solution très diluée (~ 10^{-12}N) peut présenter, aux potentiels proches du potentiel critique, un comportement cinétique anormal, à moins qu'on fasse subir à l'électrode une polarisation cathodique préalable (avant l'introduction des ions Bi^{+++}), pendant deux heures environ. Nous avons d'ailleurs retrouvé ce phénomène en opérant avec des solutions 10^{-15}N : la vitesse initiale du dépôt sur Au est aux potentiels indiqués anormalement grande, puis elle décroît plus ou moins rapidement et la quantité déposée correspond finalement à la valeur d'un dépôt « normal ». Bien qu'il ait été difficile de saisir les détails de cette anomalie par suite de

sa mauvaise reproductibilité, nous avons pensé que le déplacement du potentiel que nous avons noté pourrait disparaître ou tout au moins diminuer après une polarisation préalable. En effet, les courbes a' et b' de la figure 1, obtenues après avoir polarisé cathodiquement les électrodes pendant trois heures dans la même solution nitrique, mais encore exempte de Bi^{+++}, montrent que le potentiel de dépôt sur Au (— 0,32 v.) coïncide pratiquement avec la valeur théorique et s'approche sensiblement de celle-ci sans toutefois l'atteindre dans le cas de l'argent (— 0,25 v.)

Les courbes montrent encore qu'en même temps qu'un déplacement de potentiel la polarisation préalable provoque une augmentation de la vitesse de dépôt tant sur l'or que sur l'argent. La reproductibilité des résultats est généralement très satisfaisante, malgré la forte dilution, plus particulièrement sur l'or, à l'exception toutefois des très faibles dépôts qu'on obtient avant le potentiel critique et dont l'activité n'est pas bien supérieure au mouvement propre de l'appareil de mesure. Par contre, le dépôt sur platine, préalablement polarisé ou non, est irrégulier et ne permet pas de définir un potentiel critique (*). On a donc ici un comportement analogue à celui du dépôt de Po sur cette électrode ou sur le molybdène.

La mise en évidence de l'hétérogénéité de la surface des électrodes, mentionnée plus haut (4), a été effectuée dans le cas de Po par la méthode photographique en établissant au microscope la distribution statistique des longueurs des trajectoires α dans la gélatine. Pour les dépôts obtenus en solution 10^{-13}N, toute la courbe de répartition est déformée indiquant un raccourcissement général des parcours ; de plus le maximum de fréquence est nettement déplacé et correspond à un parcours réduit. Ces effets ont été attribués à une légère pénétration des atomes de Po déposés vers l'intérieur du support, aux points les plus lâches de la surface. Dans certains cas, dont les conditions sont encore malheureusement mal définies, les trajectoires se présentent sous la forme d' « étoiles » correspondant à un dépôt non uniforme des atomes concentrés par endroits sur des plages privilégiées.

Nous avons repris les mêmes expériences sur les dépôts électrolytiques de ThC sur Au, Ag, Pt, Pb et Ni, obtenues avec des solutions de 10^{-13} à 10^{-15}N et différentes polarisations. On peut conclure, d'après l'inspection des clichés, que si la pénétration de Bi dans le support se produit dans les conditions que nous avons réalisées, elle est certainement moins prononcée et moins nette que dans le cas de Po. La figure 2 (a) donne la répartition dans la gélatine des trajectoires α de ThC et de son dérivé radioactif ThC', obtenue par la méthode d'imprégnation. Les maxima de 27,5 et 48,5 μ sont en accord avec les valeurs généralement admises pour les parcours de

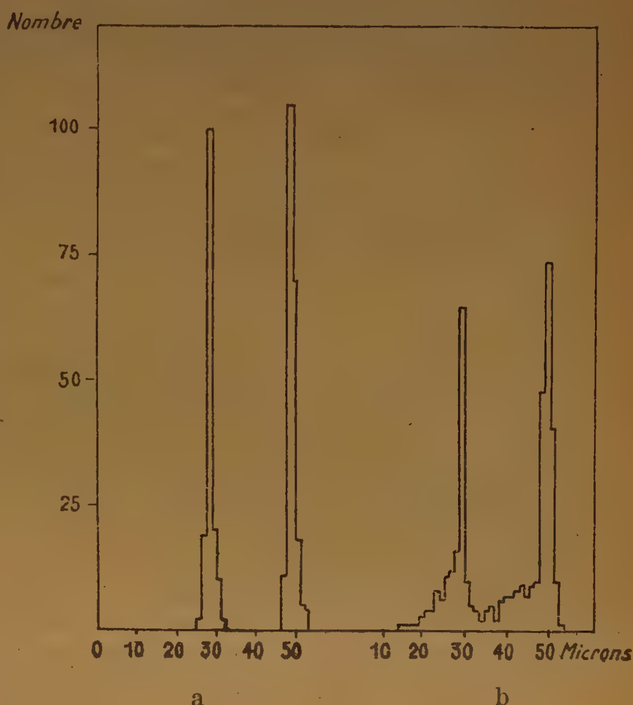


Fig. 2.

ces deux rayonnements (8). Nous n'avons jamais observé un déplacement de ces maxima sur les dépôts électrolytiques de Bi. Toutefois la courbe de répartition obtenue avec les dépôts sur or est souvent déformée, comme l'indique le diagramme de la figure 2 (b). Il semblerait donc que les atomes de Bi également puissent pénétrer très légèrement dans l'or. La déformation des courbes pour les dépôts sur les autres métaux examinés sont trop faibles pour pouvoir en parler avec certitude. Nous n'avons jamais observé dans le cas de Bi non plus d' « étoiles ». Il faut donc conclure que l'hétérogénéité de la surface non seulement varie d'un métal à un autre, mais que ses manifestations peuvent encore être très différentes selon la nature du dépôt formé. En effet, nous allons voir, il est vrai d'une façon moins directe, que l'hétérogénéité de la surface intervient également dans la formation des dépôts électrolytiques de bismuth.

Répartition entre les phases à l'équilibre. — La théorie statistique des surfaces hétérogènes, établie principalement par Roginsky et son école (9), a montré que la répartition à l'équilibre d'une sub-

(*) Le dépôt de Bi sur Pt est actuellement étudié par Danon et El Guébély.

stance adsorbable entre deux phases (solide/gaz, solide/solution, etc.), de même que la vitesse d'adsorption ou de désorption, est strictement liée à la fonction de répartition de l'énergie d'adsorption sur les divers points de la surface adsorbante. Des cas particuliers ont été étudiés aussi par d'autres auteurs ([10-14]). C'est ainsi qu'à partir de l'isotherme de LANGMUIR, ZELDOWITSCH, CREMER et FLUGGE, HALSEY et TAYLOR, etc., ont déduit l'isotherme de FREUNDLICH :

$$a_d = k a_s^{1/n}$$

en admettant une répartition exponentielle de l'énergie : si N(q)dq est le nombre de « centres actifs » dont l'énergie d'adsorption est comprise entre q et q+dq, cette distribution s'exprime :

(3) $$N(q) = A e^{-q/RT}$$

où A est une constante à une température donnée et comprend l'exposant 1/n. La valeur de celui-ci est alors nécessairement inférieure à 1. Pour une répartition linéaire :

(4) $$N(q) = A'(q_0 - q)$$

TEMKINE a déduit ([15]) l'isotherme dite logarithmique :

(5) $$a_d = k' \ln b a_s$$

où k′ et b sont des constantes. Cette relation n'est valable que pour des recouvrements moyens de la surface. Elle a été déjà auparavant établie expérimentalement par SHLYGINE et FROUMKINE ([16]) par polarisation anodique d'une électrode de platine platiné saturée d'hydrogène. La relation entre le recouvrement de la surface par l'hydrogène adsorbé et la pression du gaz est déterminée dans ces expériences en mesurant, d'une part, le nombre de coulombs correspondant à une désorption et ionisation d'une quantité donnée d'hydrogène et, d'autre part, le potentiel de l'électrode, défini selon l'équation de NERNST par la pression. Nous reviendrons plus loin sur ces mesures.

Des isothermes de FREUNDLICH ont été trouvées par ERBACHER ([17]) pour le dépôt spontané de Bi, Pb et Po sur Ag, Au et Ni dans un domaine de recouvrement de la surface, compris dans le cas le plus favorable entre $1/10^4$ et 1/10 d'une couche monoatomique environ. CREMER a interprété ce résultat ([18]) comme conséquence de la répartition exponentielle des énergies d'adsorption.

Ces interprétations ne sont cependant pas sans ambiguïté. En effet, plusieurs auteurs, notamment FRANKENBURG ([19]), TEMKINE ([15]), VOLKENSTEIN ([20]), etc., ont montré que la même forme d'isotherme peut être établie théoriquement en substituant une loi d'interaction appropriée entre les molécules adsorbées sur une surface uniforme à la loi de répartition des énergies. C'est ainsi que l'isotherme de FREUNDLICH avec $1/n < 1$ peut résulter de l'apparition de forces répulsives, tandis que la même forme d'isotherme avec $1/n > 1$ correspond aux interactions avec forces attractives (GOLDFELD et KOBOSEV ([21]), HALSEY ([22])).

La forme de l'isotherme pourrait donner une réponse univoque sur la structure de la surface ou sur la nature de l'interaction, si on pouvait connaître d'une façon indépendante un de ces facteurs. Si, par exemple, on savait que la surface est uniforme, l'observation de l'isotherme de FREUNDLICH renseignerait sur la nature de l'interaction ; si, d'autre part, on pouvait établir que celle-ci est attractive, une isotherme avec un exposant inférieur à 1 indiquerait nécessairement une structure hétérogène, etc. Nous verrons que l'étude des isothermes du dépôt de Bi sur Ag conduit à une telle situation favorable.

Pour pouvoir étendre l'isotherme sur un domaine de recouvrement suffisamment large et jusqu'aux dépôts proches d'une couche monoatomique, il est nécessaire de recourir à l'électrolyse, le dépôt spontané même aux fortes concentrations ioniques étant généralement très limité. Toutefois la méthode de SHLYGINE et FROUMKINE n'est pas applicable, étant donné que la quantité d'ions déposables est négligeable par rapport aux autres ions de la solution et ce sont les processus intéressant ces ions à l'électrode qui imposent le potentiel. Or les quantités déposées, à une concentration initiale donnée, varient avec ce potentiel selon une courbe en S (fig. 3). Ces quantités sont très faibles au palier inférieur de cette courbe et elles tendent généralement vers le dépôt total au palier supérieur (*), de sorte que la construction convenable de l'isotherme demande de se placer à un potentiel situé dans la partie inclinée de la courbe. Mais auquel ?

Contrairement à ce qu'on pourrait penser à première vue, ce ne sont pas les répartitions mesurées pour les diverses concentrations *au même* potentiel électrochimique qu'on doit comparer, mais aux potentiels *équidistants* des potentiels critiques.

En effet, l'équilibre de répartition d'une substance entre deux phases est conditionné par l'égalité des potentiels chimiques et il varie avec la concentration initiale par suite de la variation de ce potentiel. Or, le potentiel électrochimique $\bar{\mu}_1$ d'une solution de concentration c_1 en équilibre avec une électrode (nous pouvons confondre ici les activités thermodynamiques avec les concentrations), est lié au potentiel chimique μ_1 par la relation(**)

(6) $$\bar{\mu}_1 = \mu_1 + \nu F (\varphi - \varphi_1)$$

ou $(\varphi - \varphi_1)$ est la différence des potentiels « internes » des deux phases, électrode/solution.

(*) Dans des expériences avec Ag et aux concentrations inférieures à 4.10^{-7}N les paliers supérieurs correspondent à des dépôts bien plus faibles, ce qui est dû, d'après ce qu'il semble, à un fort dégagement de bulles de H_2 qui recouvrent la cathode.

(**) Voir, par exemple, Guggenheim ([23]).

De même pour une solution de concentration c_2 :

$$\overline{\mu}_2 = \mu_2 + v F (\varphi - \varphi_2)$$

Par soustraction, on obtient :

$$\overline{\mu}_2 - \overline{\mu}_1 = \mu_2 - \mu_1 + v F (\varphi_1 - \varphi_2) \quad (7)$$

Or $\mu_2 - \mu_1 = RT \log c_2/c_1$

Par conséquent :

$$\overline{\mu}_2 - \overline{\mu}_1 = RT \log c_2/c_1 + v F (\varphi_1 - \varphi_2) \quad (8)$$

Comme nous voulons nous placer dans les conditions ou seul le potentiel chimique détermine la répartition, on doit annuler le dernier terme de l'équation (8), c'est-à-dire qu'on ait

$$\overline{\mu}_2 - \overline{\mu}_1 = RT \log c_2/c_1 ; \quad (9)$$

donc, si la variation du potentiel critique ΔE avec la concentration est donnée par la loi de Nernst, on doit se placer pour des concentrations c_1 et c_2 à des potentiels $\overline{\mu}_1$ et $\overline{\mu}_2$ tels que

$$\Delta \overline{\mu} = \Delta E \quad (10)$$

c'est-à-dire à des potentiels équidistants des potentiels critiques.

Il est donc nécessaire de s'assurer que le potentiel critique obtenu à l'aide des courbes de répartition à *l'équilibre* en fonction du potentiel varie effectivement selon l'équation de NERNST, constatation qui avait été déjà faite par des mesures de *vitesse* de dépôt sur Ag [6] et des dépôts à l'équilibre sur Au [1].

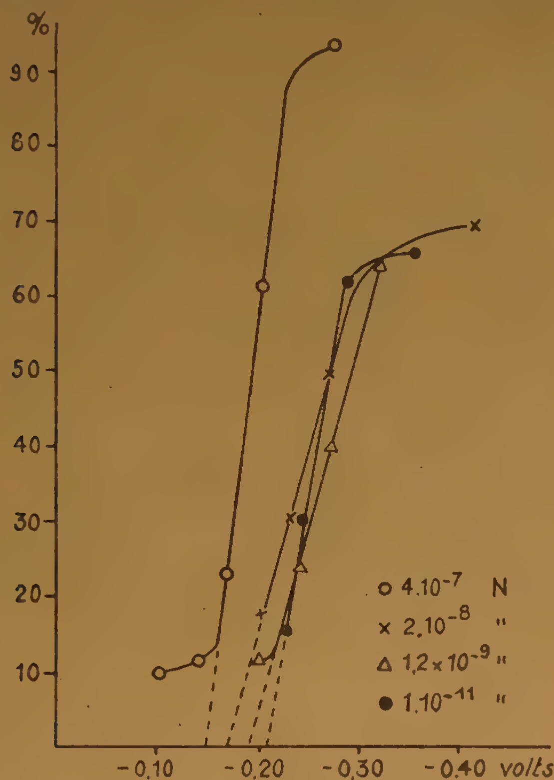


Fig. 3.

Les courbes de la figure 3 tracées pour les concentrations 4.10^{-7}, 2.10^{-8}, $1{,}2.10^{-9}$ et 10^{-11} N montrent qu'il en est bien ainsi. Les valeurs qu'elles donnent pour le potentiel sont — 0,15 ; 0,17 ; 0,18 et — 0,21 v ; en bon accord avec les valeurs théoriques — 0,146 ; — 0,17 ; — 0,19 et — 0,23 v.

On notera que les courbes ont une pente plus faible aux concentrations moyennes qu'aux faibles et fortes concentrations. Les courbes de dépôt sur l'or présentent une variation analogue. Nous verrons que celle-ci n'est pas sans signification.

Les quantités déposées à l'équilibre sur l'argent, à une concentration et à un potentiel donnés, en dehors des paliers, sont supérieures à celles qui se déposent sur l'or [1]. Cette différence est de l'ordre de 15 à 25 % et atteint 35 % à — 0,20 v. et 4.10^{-7} N. De même, les vitesses de dépôt sur Ag sont, d'après les courbes cinétiques, obtenues pour chaque potentiel et que nous ne reproduisons pas ici, plus grandes que celles du dépôt sur or. Les vitesses obéissent ici aussi à des équations du premier ordre.

Enfin, les courbes de la figure 3 montrent que $E_{1/2}$, c'est-à-dire le potentiel auquel la moitié des ions reste à l'équilibre en solution et l'autre moitié est déposée, varie avec la concentration initiale, tandis que d'après l'équation (1) de HERZFELD, $E_{1/2}$ en est indépendant de la concentration. D'autre part, si on trace, pour une concentration donnée, les log de a_d/a_s en fonction du potentiel, les points se trouvent bien sur une droite, conformément à l'équation de HERZFELD, mais la pente de celle-ci (n/0,058) donne pour *v*, valence de Bi, les valeurs impossibles 0,90 ; 0,55 ; 0,55 et 0,65.

On arrive ainsi une fois de plus à la conclusion que l'équation de HERZFELD n'est pas valable quantitativement. Il a été déjà suggéré [24] que sa vérification qualitative pouvait s'expliquer par une distribution exponentielle des énergies sur une surface hétérogène. D'après ce que nous avons vu plus haut, une loi d'interaction exponentielle est équivalente à la même hypothèse. Il est cependant peu probable qu'une telle loi puisse jouer déjà pour des recouvrements aussi faibles de la surface, supposée alors uniforme, où chaque atome occuperait en moyenne $1/10^5$ environ de l'aire totale disponible, c'est-à-dire 7.10^5 A^2 (calculée pour un dépôt total à 10^{-11} N).

Une confirmation de notre point de vue est donnée par les isothermes de répartition. Une de celle-ci, à — 0,05 v. du potentiel critique (fig. 4) a été construite à l'aide des données représentées par les courbes dépôt/potentiel de la figure 3 et complétées par des mesures de répartition pour plusieurs concentrations initiales, de sorte que le domaine total exploré s'étende de 10^{-12} à 8.10^{-7} N. Les abscisses de la figure 4 représentent les log des grammes de Bi^{+++} restés en solution à l'équilibre, les ordonnées à gauche sont les log des grammes de Bi déposé. Nous

avons, de plus, donné à droite les recouvrements θ de la surface (*), exprimés en fractions de celle-ci.

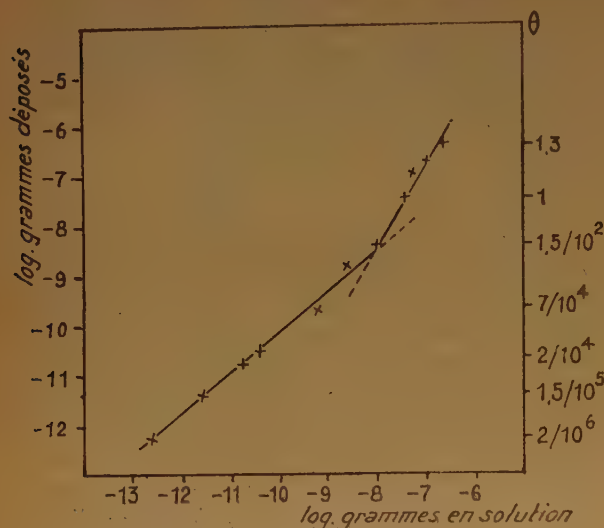


Fig. 4

On voit nettement que la courbe se décompose en deux tronçons rectilignes de pentes différentes. On a ainsi deux isothermes de FREUNDLICH, dont l'une est valable pour les faibles concentrations et les recouvrements allant jusqu'à $\theta = 3/200$ environ avec $1/n = 0{,}84$; l'autre, aux concentrations plus élevées et jusqu'à $\theta = 1{,}3$, a un exposant $1/n = 1{,}7$. Les isothermes tracées à d'autres potentiels équidistants (— 0,03 et — 0,08 v.) ont la même allure avec des pentes légèrement différentes pour l'isotherme inférieure (0,85 et 0,78). La pente croît pour la seconde isotherme avec la distance du potentiel critique : 1,4 ; 1,7 et 3,5.

Il nous a paru intéressant de voir si nos données expérimentales pouvaient être représentées par l'équation logarithmique (5) de FROUMKINE :

$$a_d = b + k \log a_s$$

Pour pouvoir porter tous les résultats sur le même graphique nous avons été obligés de prendre comme coordonnées les log des a_d et les log des log des a_s. On obtient de cette façon effectivement une droite, mais il est évident que l'introduction de doubles logarithmes réduit considérablement, sinon démesurément, les écarts éventuels entre les valeurs expérimentales et la courbe représentative et peut ainsi masquer la relation réelle entre les variables. Nous nous sommes d'ailleurs convaincu du caractère illusoire de la «droite» en calculant la « constante » k' de l'équation (5) à l'aide des valeurs expérimentales successives de a_d et de log a_s :

$$k = \frac{a_{d1} - a_{d2}}{\log a_{s1} - \log a_{s2}}$$

Nous avons obtenu les nombres suivants : $8{,}2.10^{-7}$; 3.10^{-7} ; $3{,}3.10^{-7}$; $4{,}4.10^{-8}$; 5.10^{-9} ; 2.10^{-9} ; 1.10^{-10} ; 6.10^{-11} ; $1{,}5.10^{-11}$; 3.10^{-13}. La « constante » diminue systématiquement, le rapport entre la première et la dernière valeur dépassant 2.10^5. Si on procède de la même façon pour les deux isothermes de FREUNDLICH (exprimées en log), les valeurs de k sont pour l'isotherme inférieure : 0,67 ; 1,50 ; 0,63 ; 0,72 ; 0,66 et 0,95 et pour la seconde : 1,38 ; 1,06 ; 2,52 et 1,47. On voit que la variation est au maximum du simple au double et qu'elle n'est pas systématique.

Nous ne pensons donc pas que l'isotherme logarithmique s'applique aux répartitions que nous avons mesurées. Cette conclusion n'est pas nécessairement en contradiction avec les résultats de SHLYGINE et FROUMKINE, puisque la nature du support et celle de l'adsorbant ne sont pas les mêmes dans les deux cas. Il ne nous semble toutefois pas impossible que les courbes de ces auteurs correspondent également à une allure plus complexe que l'isotherme (5) ne laisse prévoir, puisque dans ces expériences une énorme variation de pression correspond à une variation de potentiel relativement très faible.

Quoi qu'il en soit, nous admettons que nos résultats sont bien représentés par les deux isothermes avec $1/n = 0{,}84$ et $1/n = 1{,}7$ (à — 0,05 v.) Or, nous avons vu qu'une structure hétérogène de la surface avec une distribution exponentielle conduit à une isotherme de FREUNDLICH avec un exposant *inférieur* à l'unité. L'isotherme avec $1/n = 1{,}7$ ne peut donc s'expliquer que par l'interaction entre les atomes déposés, c'est-à-dire par l'intervention des forces attractives qui tendent à constituer le réseau métallique de Bi. Ceci étant, l'isotherme inférieure avec $1/n = 0{,}84$ ne peut plus être attribuée à une interaction répulsive et est nécessairement due à la structure hétérogène de la surface avec une distribution exponentielle des énergies (*).

On doit d'ailleurs remarquer que le fait que l'équation de NERNST est valable depuis les macro-concentrations de Bi^{+++} jusqu'aux solutions extrêmement

(*) Pour calculer θ, nous avons admis que le rayon atomique de Bi est 1,84 Å et que le dépôt est constitué par un empilement compact et uniforme de sphères. La surface géométrique de nos cathodes était toujours de 1,54 cm². Pour effectuer le calcul, on a supposé de plus que la surface réelle était égale à l'aire géométrique.

(*) Cette interprétation est conforme aux prévisions récentes de Taylor ([13]) sur l'adsortion " coopérative ".

diluées conduit implicitement à la conclusion qu'à un certain degré de recouvrement la pente de l'isotherme doit changer et exprimer une allure plus favorable au dépôt. En effet, la validité de l'équation a été interprétée en admettant la présence sur la surface du support (dans notre cas Ag) d'un certain nombre de points actifs dont l'énergie d'adsorption (pour le bismuth) est approximativement égale à l'énergie de cohésion des atomes de Bi dans la phase métallique pure de celui-ci. En effectuant le dépôt à un certain potentiel équidistant du potentiel critique on arrive donc à un équilibre de répartition statistique entre la solution et les centres actifs de la surface dont les énergies sont comprises entre l'énergie d'interaction des atomes de Bi et le potentiel équidistant. Au fur et à mesure que la concentration initiale augmente, le dépôt augmente également, mais son accroissement est moins rapide que celui de la concentration par suite de la loi de répartition des centres dont le nombre devient de plus en plus insuffisant ($1/n < 1$). Mais lorsqu'un certain degré de recouvrement est atteint, les atomes de Bi eux-mêmes commencent à jouer le rôle de centres actifs, et notamment de ceux dont l'énergie conduit à la vérification de la loi de NERNST. Tout se passe donc comme si après un certain recouvrement, la surface revient du point de vue de sa capacité d'adsorption à son état initial, avec la différence que le dépôt au lieu de se ralentir va maintenant s'accélérer avec la concentration initiale ($1/n > 1$), tout au moins jusqu'à ce que toute la surface soit à peu près entièrement couverte. On comprend ainsi que le degré de recouvrement auquel se produit ce changement, dû à la dissémination sur la surface d'atomes de Bi qui jouent le rôle de nouveaux centres, ne doit pas être très élevé. Dans notre cas il correspond à $\theta \doteq 3/200$ d'une couche monoatomique (supposée uniforme).

On s'explique également l'allure des courbes de la fig. 3 : aux concentrations moyennes les pentes sont les moins inclinées, puisqu'elles correspondent aux recouvrements les moins privilégiés du point de vue des possibilités du dépôt (épuisement rapide des centres et intervention encore trop faible des interactions attractives). Par conséquent, l'augmentation de l'énergie fournie par la polarisation est dans cette région relativement moins favorable au dépôt qu'aux recouvrements très faibles ou très étendus.

Nous voyons ainsi qu'à un certain stade de l'évolution du dépôt la différence entre les deux points de vue, hétérogénéité de la surface et forces d'interaction attractives, perd pratiquement sa signification, puisque les atomes de Bi déposés modifient la *structure* de la surface grâce aux *forces attractives* auxquelles ils sont soumis.

Notre étude conduit, en résumé, aux conclusions principales suivantes :

1) L'activité thermodynamique des ions Bi^{+++} en solution nitrique varie avec la dilution selon l'équation électrochimique de NERNST, au moins jusqu'à 10^{-16}N. Si on observe des écarts de cette loi pour les phénomènes de dépôt, cela tient aux influences dues aux électrodes.

2) La polarisation préalable, en modifiant l'état de surface de l'électrode, fait déplacer le potentiel critique du dépôt en solution 10^{-16}N vers des valeurs plus proches du potentiel théorique.

3) La détection de l'hétérogénéité de la surface par autoradiographie des dépôts de Bi conduit à des résultats moins nets que dans le cas du polonium.

4) L'équation de HERZFELD pour les électrodes non entièrement couvertes n'est pas valable quantitativement dans le cas de l'électrolyse de Bi^{+++} sur une cathode d'Ag. Sa vérification qualitative est attribuée à une distribution exponentielle des énergies d'adsorption sur la surface.

5) En faisant varier la concentration de Bi^{+++} entre 10^{-12} et 8.10^{-7}N la répartition a l'équilibre entre les solutions et l'électrode d'Ag s'exprime par deux isothermes de FREUNDLICH, dont l'une, aux faibles concentrations, a un exposant inférieur à 1 et correspond à une distribution exponentielle des énergies de fixation sur une surface hétérogène et l'autre, avec un exposant supérieur à 1, aux interactions attractives entre les atomes déposés.

Paris, 23 février 1951.

BIBLIOGRAPHIE

(1) COCHE. — *J. Chim. Phys.*, 48 (1951).
(2) HAISSINSKY. — *Experientia* (sous presse).
(3) HAISSINSKY. — *J. Chim. Phys.*, **43**, (1946) 21.
(4) COCHE, FARAGGI, AVIGNON et HAISSINSKY. — *J. Phys. Rad.*, **10** (1949), 312.
(5) HAISSINSKY. et DANON — *J. Chim. Phys.* **48** (1951) 106.
(6) HAISSINSKY. — *Ibid.*, **32** (1935), 119.
(7) JOLIOT. — *Ibid.*, **27** (1930), 119.
(8) TSIEN, CHASTEL, FARAGGI et VIGNERON. — *C. R.*, **223** (1946), 571.
(9) ROGINSKY. — *Adsorption et catalyse sur surfaces hétérogènes*, Moscou, 1948.
(10) ZELDOVITCH. — *Acta Phys. Chim.*, U. R. S. S., **3** (1934), 961.
(11) CREMER. — *Angew. Chem.*, **51** (1938), 834. CREMER et FLÜGGE. — *Z. Phys. Chem.*, B, **41** (1939), 453.
(12) HALSEY et TAYLOR. — *J. Chem. Phys.*, **15** (1947), 624.
(13) TAYLOR. — *J. Chim. Phys.*, **47** (1950), 74.
(14) SIPS. — *J. Chem. Phys.*, **16** (1948), 490.
(15) TEMKINE. — *J. Chim. Phys. russe*, **15** (1941), 296.
(16) SHLYGINE et FROUMKINE. — *Acta Phys. Chim.*, U. R. S. S., **3** (1935), 791.
(17) ERBACHER. — *Z.Phys.Chem.*, A, **163** (1933), 215. ERBACHER, HERR et WIEDEMANN. — *Z. Naturforch.*, **3a** (1948), 637.
(18) CREMER. — *J. Chim. Phys.*, **46** (1949), 411.
(19) FRANKENBURG. — *J. A. C. S.*, **66** (1944), 1827, 1838.

(20) Volkenstein. — *J. Chim. Phys. russe*, **15** (1947), 163.
(21) Goldfeld et Kobosev. — *J. Chim. Phys. russe*, **15** (1941), 257, 275.
(22) Halsey. — *J. Chem. Phys.*, **11** (1948), 931 ; *Trans. Far. Soc., General Discusion* (1950), *Heterog. Catalysis*, p. 54.
(23) Guggenheim. — *Thermodynamics*, Amsterdam, 1950.
(24) Haissinsky. — *J. Chim. Phys.*, **47** (1950), 80.

DISCUSSION

Professeur Audubert. — Je voudrais demander à M. Haïssinsky comment peuvent s'interpréter les intensités très faibles que l'on observe au-dessous du potentiel critique ?

M. Haïssinsky. — De nombreuses expériences montrent que lorsqu'il s'agit de dépôts « normaux » (sans surtension ni sous-tension) les quantités déposées avant le potentiel critique sont généralement très faibles, comme c'est le cas des courbes tension/courant en électrochimie ordinaire. Elles s'expliquent par le fait que la probabilité de passage d'une particule d'une phase à une autre en contact est rarement nulle. On peut, cependant admettre de plus l'existence d'une faible adsorption indépendante des forces électriques et, par conséquent, du potentiel électrochimique imposé.

Professeur Piontelli. — J'ai suivi depuis longtemps avec le plus grand intérêt les recherches que M. Haïssinsky a effectuées en faisant face aux mêmes problèmes que nous étudions dans des conditions beaucoup plus simples, en y rencontrant quand même de grandes difficultés.

En effet, on rencontre dans le cas des expériences de M. Haïssinsky soit les difficultés qui dérivent de l'emploi de solutions très diluées, soit celles inhérentes à la déposition sur cathode étrangère.

Les expériences que nous avons effectuées à Milan avec MM. Guerci et Poli et d'autres effectuées par plusieurs auteurs montrent que la déposition d'un métal, même « normal » comme Pb, Tl, sur une cathode étrangère est en général accompagnée d'importants effets de surtension initiale. Ceux-ci peuvent disparaître bientôt (justement pour Pb) après la formation des premiers germes cristallins, mais alors on trouve que le dépôt se localise sur ces premiers germes (pour une discussion, voir l'exposé A_3 cité dans ma communication à ce colloque). Il est à remarquer que la séparation de ces germes est à son tour très influencée par toute la microgéométrie de la surface d'électrode et cela correspond donc bien aux résultats de M. Haïssinsky inhérents à l'hétérogénéité de la surface. La méthode des indicateurs est dans ce but très intéressante pour ses possibilités de mettre en évidence les microhétérogénéités.

C'est surtout dans cette direction que je vois l'importance des résultats de M. Haïssinsky. Pour ce qui concerne l'électrochimie des solutions très diluées, il faut avouer que le problème me semble extrêmement compliqué. Même pour les éléments « normaux » (comme Pb), ou presque normaux (comme Bi), on doit considérer l'influence de tous les processus « parasites » et « locaux » ; l'intervention éventuelle de réactions de déplacement (traces d'impuretés dans le matériau électrodique, fonctionnement en électrode mixte, etc... etc...).

De cette façon, si l'on tient compte aussi de l'intervention en général des phénomènes de polarisation irréversible, je crois nécessaire une extrême prudence dans l'utilisation des résultats.

Professeur Audubert. — Les surtensions obtenues peuvent-elles être attribuées, en général, à l'énergie d'activation de la formation des germes ? Il ne faut pas oublier, en effet, les très grandes énergies d'hydratation des ions. D'ailleurs, les expériences que nous montre M. Piontelli mettent en évidence au bout de temps assez court une chute de surtension ; peut-on admettre, comme les germes sont formés, que cette surtension correspondrait principalement à la deshydratation ?

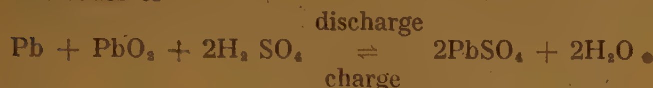
Dr. Szasz. — I agree with Dr. Haïssinsky that these results provide a good illustration of the heterogeneity of the surface I would like however, to ask him to clarify his statements that the interaction of the two straight lines in fig. 4 indicates interaction between adsorbed atomes. In the text he states that any distinction between heterogeneity and interaction becomes practically meaningless at this point, but in his summary he again concludes that interaction has been shown here to occur. I am not sure that the experimental evidence is convincing, especially as in the few cases where interaction has been shown, this occurs at much higher coverage (cf. Rhodin, *J.A.C.S.*, 1950).

M. Haïssinsky. — En disant qu'à un certain stade de recouvrement l'interaction attractive est équivalente à l'hétérogénéité, nous n'avons naturellement pas voulu nier le rôle de cette interaction. Au contraire, c'est parce qu'elle commence à devenir prédominante que les effets observés sont les mêmes qu'on aurait avec une surface qui acquiert une hétérogénéité croissante.

ELECTRON TRANSFER REACTIONS AT LEAD ELECTRODES

H. R. THIRSK and W. F. K. WYNNE-JONES
Physical Chemistry Laboratories, University of Durham, King's College, Newcastle upon Tyne, 1

The important early investigations of GLADSTONE and TRIBE on the lead storage battery in 1882 gave rise to an overall equation for the reaction at both electrodes of



$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \underset{\text{charge}}{\overset{\text{discharge}}{\rightleftharpoons}} 2PbSO_4 + 2H_2O$$

This proposed scheme was named « the double sulphation theory ». Later confirmation of the mechanism was deduced from the observations on the concentration changes in the electrolyte. In addition the observed temperature coefficient of the E.M.F. led to a calculation of ΔH for the reaction in the cell by means of the GIBBS-HELMHOLTZ equation showing a striking accordance with direct thermal measurement. For a detailed summary of these matters reference may be made to the paper of CRAIG and VINAL (1) and VINAL's standard work on storage batteries (2).

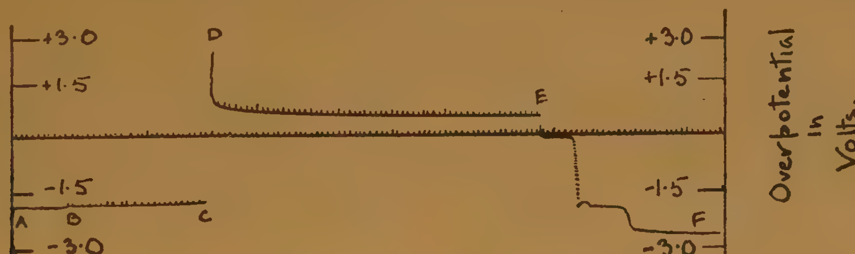
electrode and further solution then takes place at a higher over-potential with the formation of plumbic ions. These plumbic ions hydrolyse in solution forming PbO_2



$$Pb^{4+} + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 4H^+$$

It seems, however, that in several particulars, the theory is difficult to reconcile with certain chemical and electro-chemical observations.

There seems to be slight evidence for the existence of plumbic ions in solution. Even if a rapid equilibrium were established between PbO_2 and the plumbic ion, it is unusual for an oxidation reduction system of the type thus set up, with the plumbous ions present, to give a satisfactory reversibility, by electron transfer at the metal solution interface, under high current drain conditions. This is certainly true for example, for the Fe^{3+}/Fe^{2+} redox system at a platinum surface, where much more favourable conditions for freedom from polarisation



The theory has not been seriously questioned in the intervening period. More detailed suggestions have been put forward for an actual mechanism, the general assumption being that an equilibrium exists at the positive electrode between PbO_2 and the solution giving rise to Pb^{4+} ions. On discharge reduction of the Pb^{4+} ions takes place by electron transfer at the inert lead electrode the process being controlled by the Pb^{4+}/Pb^{2+} redox system. At the negative electrode the lead is converted into $PbSO_4$. During the charging process an oxidising reaction is assumed at the lead surface, in essentials, similar to that advanced by MULLER and MACHU (3). Initially, at a low over-potential, lead passes into solution as plumbous ions forming $PbSO_4$, this passivates the

can be made to hold by maintaining a high concentration than exist in the present case.

In the proposals set out below a scheme is discussed which appears to offer an alternative mechanism for the processes involved whilst still conforming to the overall reaction of the « double sulphation » theory. The theory provides a workable hypothesis for investigations that are being carried out in these laboratories at the present time.

In our experimental work, polarisations are carried out under constant current density conditions, ensured by electronic stabilisation, using either lead sheet or freshly plated lead surfaces on which a sharply defined area has been stopped off in some suitable manner. We may illustrate the type of

phenomenon produced by figure 1. The electrolyte used was molar sulphuric acid and the overpotential measured against a reference Pb/PbO_2 electrode, by means of a D.C. amplifier and oscilloscope. In this particular case an apparent current density of $5 mA/cm^2$ has been used. The anodic portion of the curve runs from A to D; over the portion BC, $PbSO_4$ is formed, CD is a portion of rapid overpotential change, from D to E the $PbSO_4$ is converted to PbO_2 at a steady potential and this potential is maintained after the conversion with continuous oxygen evolution. At E the current is reversed when the Pb/PbO_2 potential is rapidly reached. Continued polarisation finally reduces the potential to that of the hydrogen overpotential on lead, F, with an arrest at the $Pb/PbSO_4$ potential if the anodic oxidation has not been complete.

We have made use, in the interpretation of the curve, of two facts additional to those adduced in support of the double sulphation theory. The first is the lack of proof for the existence of a plumbic ion in sulphuric acid solutions; for the second, use is made of the implications suggested by the remarkably high electronic conductivity of PbO_2. Our overall equations remain those of the double sulphate theory.

Formation.

Over the portion of the curve AB there seems little reason to doubt the usual suggestion that it is associated with the growth of a layer of $PbSO_4$. The part adjacent to C corresponding to the near completion of the $PbSO_4$ layer and the rapid change in concentration polarisation thus produced leading to a differing reaction at the surface. This stage has hitherto been assumed to be the production of the plumbic instead of the plumbous ion in solution followed by the reaction quoted above.

The free energy of formation of the Pb^{2+} and Pb^{4+} ion in aqueous solution is quoted as —5.81 k. cals. and 72 k. cals. (4), the latter figure being obtained directly from the work of Cummings (5) who measured the solubility of PbO_2 in 5.3 $N.HNO_3$. From this experimental work, which does not seem entirely satisfactory, a solubility of 1.4×10^{-4} mols/litre is supposed to arise from the following equilibrium



$$PbO_2 + 4H^+ \rightarrow Pb^{4+} + 2H_2O \quad \Delta G_0 = 10.85 \text{ k. cals.}$$

The hydration energy of a Pb^{2+} ion is approximately 390 k. cals (6) and from spectroscopic data the ionization potential $Pb^{2+} \rightarrow Pb^{3+}$ and $Pb^{3+} \rightarrow Pb^4$ is respectively 31.9 and 42.11 e. v. (4). If we accept the free energy of formation of the plumbic on in solution as being 72 k. cals (4) and (5), the above figures give a hydration energy of the plumbic ion of ca. 2020 k. cals. This figure seems exceptionally large for the ion in question and implies that the figure of 72 k. cals is much too small for its recorded free energy of formation. On these grounds the existence of the plumbic ion is much less likely than the data of Cummings' would suggest. Even from his data the equilibrium normally written for the solution of the PbO_2 in the mechanism of discharge (2).



$$PbO_2 + 2H_2O \rightarrow Pb^{4+} + 2\,OH'$$

has the very low value of $K = 10^{-62}$.

Purely chemical evidence for the existence of the Pb^{4+} ion in solution is very conflicting. The preparation of $Pb^{4+}(SO_4)_2$ has been claimed by several workers, in particular in early investigations by Elbs and Fischer, and Elbs and Nubling (7), by electrolytic means in sulphuric acid. The conditions for preparation are, however, very similar to those for the preparation of persulphuric acid. From investigations by Marshall (8) it has been shown that in the absence of free acid, PbO_2 is precipitated from lead persulphate.

At the moment, the most convincing evidence for the existence of the Pb^{4+} ion on chemical grounds is the possibility of a minute concentration in solutions of lead tetra-acetate in glacial acetic acid. In this case, although there is no measurable conductivity, interchange with radio-active lead has been noted by Hevesy and Zechmeister (9).

From a consideration of these data it is suggested that the region of high overpotential of the anodic portion of the curve should be considered in terms of the discharge of either HO' or SO_4'' ions rather than the formation of plumbic ions. The initial very high overpotential can then be associated with the formation of a completely passivating oxide layer formed immediately on the lead when OH' or SO_4'' ions are first discharged, but which breaks down permitting a steady discharge, at what is essentially a high oxygen overpotential.

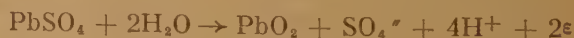
Two reaction schemes may be put forward, the first assuming that the hydroxyl ion is discharged, the second, that an SO_4'' ion is discharged with the intervening formation of a persulphate ion. They may be tentatively formulated as

1) a) $Pb + SO_4'' \rightarrow 2\varepsilon + PbSO_4$

b) $2H_2O \rightarrow 2H^+ + 2OH' \rightarrow 2H^+ + 2OH + 2\varepsilon$

c) $PbSO_4 + 2OH \rightarrow PbO_2 + SO_4'' + 2H^+$

Giving a total reaction for b) and c) of



$$PbSO_4 + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + SO_4'' + 4H^+ + 2\varepsilon$$

(2) $PbSO_4 + SO_4'' - 2\varepsilon \rightarrow PbS_2O_8 + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 4H^+ + SO_4''$

Of the two possibilities we favour the discharge of hydroxyl ions.

In both cases the implication is that the amount of PbO_2 formed is approximately equivalent to the $PbSO_4$ deposited in the stage BC of the anodic polarisation, since when the anion discharge commences lead no longer goes into position. We have considerable evidence from work in the course of publication that this is so and that the efficiency of further production of PbO_2 is very low in solutions without forming agents, for example, chlorate ions. It is to be noted that effective forming anions give soluble lead salts and therefore would assist in maintaining some lead dissolution by preventing the formation of an insoluble passivating layer.

Recent work by THOMAS [10] has shown that PbO_2 is a remarkably good conductor of electricity with a specific resistance of the order 1.3×10^{-4} ohms/cm a figure which is to be compared with 0.22×10^{-4} ohms/cm for pure lead and of 1.2 ohm/cm for sulphuric acid for sp. gr. 1.200. These figures are in substantiation of earlier work by PALMER [11]. In addition, measurement of the HALL effect by THOMAS showed that the high conductivity was electronic in character with the high concentration of about 1.8×10^{-2} carriers. per mol. and corresponding to an appreciable Pb metal excess in the solid.

It is therefore suggested that the conversion of $PbSO_4$ commences near the $Pb/PbSO_4$ interface and continues through the deposit. In the absence of forming agents this process continues without any appreciable further attack on the lead. In the presence of forming agents attack continues to some extent on the lead surface and we have some experimental evidence that this maintains a layer with a high lead sulphate concentration near the Pb surface. When the PbO_2 layer reaches part of the lead surface further OH' or SO_4'' discharge occurs on the surface of the PbO_2 grains, electronic conduction then taking place through the combined $Pb\text{-}PbO_2$ conducting path.

Thus a final stage is reached in which the principal overall process is the discharge of anions with the production of oxygen at a high overpotential at the PbO_2 surface.

It is interesting to note in connection with this formation process that very recently Mr. LIND, working in these laboratories, has shown that PbO_2 formation may be strongly affected and inhibited by the presence, in solution, of certain oxidisable ions, particulary clearly shown by the addition of cobaltous sulphate. The quoted redox potentials [4] for the Co^{3+}/Co^{2+} system is —1.84 volts as compared with the Pb^{4+}/Pb^{2+} potential of —1.69 volts. These observations are being extended at the present moment.

REDUCTION

In the reduction process the uncertainties present in the usual explanation of the discharge process, arising from the low concentration of plumbic and plumbous ions in solution and the ease with which oxidation reduction electrode systems may be polarised, are eliminated if we assume the following mechanisms.

It is suggested that the solid PbO_2 layer with its high free electron content reacts at the lead dioxide solution interface by a direct electron transfer in the solid state. Thus a $Pb^{4+} \rightarrow Pb^{2+}$ change is postulated at points on the surface where a favourable lattice arrangement will permit the simultaneous reaction of the freed oxygen ions in the solid with hydrogen ions in solution. Subsequently the Pb^{2+} ion in the solid, precipitates or reacts with the SO_4'' of the solution.

The overall reaction is again the same as in the double sulphation theory but the controlling feature now is the diffusion of sulphuric acid to the PbO_2 surface. This process become slower as the reduction proceeds and the PbO_2 becomes covered with sulphate. The efficiency of the process is dependant on maintaining a continuous electron conducting path to the lead substrate and freedom from electrical isolation of partially reduced grains by their being completely covered by lead sulphate.

REFERENCES

1. CRAIG and VINAL. — *J. Res. Nat. Bureau of Standards*, **24**, 475; 1940.
2. VINAL. — *Storage Batteries*, 3e édition, 1940.
3. MULLER and MACHU. — *Monatsch. fur Chem.*, **63**, 347, 1933. SEE also LE BLANC. — *Lehrbuch der Elektrochemie*, 1st Ed., 233, 1895.
4. LATIMER. — *Oxidation Potentials*, Prentice-Hall, 1938.
5. CUMMINGS. — *T. S. F.*, **2**, 197, 1908.
6. BUTLER. — *Electrocapillarity*, Methuen, 1940.
7. ELBS and FISCHER. — *Z. Elektrochem.*, **7**, 343, 1900. ELBS and NUBLING. — *Z. Elektrochem.*, **9**, 776, 1903.
8. MARSHALL. — *J. C. S.*, **54**, 771, 1891.
9. HEVESY and ZECHMEISTER. — *Z. Elektrochem.*, **26**, 157, 1920.
10. THOMAS. — *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, oct. 1948.
11. PALMER. — *Z. Elektrochem.*, **29**, 415, 1923.

DISCUSSION

M. Haïssinsky. — Est-ce que M. Wynne-Jones exclut seulement l'existence des ions libres Pb^{++++} en solution aqueuse ou même celle de toute autre forme de Pb^{IV} soluble ?

Le Professeur Pourbaix signale la possibilité d'emploi de diagramme d'équilibre électrochimique, établi en fonction du pH et du potentiel et relatif au système Pb-H_2O et PB-H_2O-SO_4 pour l'étude du comportement électrochimique du plomb et des phénomènes connexes tels que la corrosion du plomb et le fonctionnement des accumulateurs à plomb. (1) — (2).

(1) (Diagramme Potentiel — pH du plomb — Comportemen-électrochimique et corrosion du plomb — Accumulateurs à plomb. (En collaboration avec P. Delahay et P. Van Rysselberghe) C. R. 2e Réunion Thermodynamique et Cinétique électrochimiques, Milan, septembre 1950, Ed. Tamburini, Milan.)

(2) (Recherches fondamentales en corrosion. Travaux du Comité de Thermodynamique et de Cinétique électrochimiques (en collaboration avec P. Van Rysselberghe). Conférence scientifique des Nations-Unies pour la conservation et l'utilisation des ressources naturelles, Lake Success, septembre 1949.)

Professeur Audubert. — Je voudrais demander à M. Wynne-Jones comment les faits qu'il expose peuvent permettre de répondre aux objections que l'on a souvent faites à la théorie de la double sulfatation de l'accumulateur au plomb.

Professeur Dainton. — 1) With regard to the effect of Co So_4 as a suppressor for formation of PbO_2 can Professor Wynne-Jones indicate (a) why the oxydation $Co^{++} \rightarrow Co^{+++}$ occurs ; (b) whether, assuming Co^{+++} to be formed, the decomposition of Co^{+++}_{aq} solutions is sufficiently rapid to account for the obser-effect, and (c) whether there is evidence for an appreciable concentration of Co^{+++} in the solution ?

2)-What is meant by « approximate » in describing the equivalence of PbO_2 formed to the Pb SO_4 by which it is preceded ? In particular does the amount of Pb SO_4 place a maximum to the PbO_2 which may be formed ?

Dr. Weiss. — With regard to the role of the cobalt ions one does not have to consider the reaction of the cobaltic ions with water but the formation of cobaltic ions e.g. by OH radicals (formed at the anode) and the further interaction of the OH-radicals with the cobaltic ions formed in the first stage.

Professeur Wynne-Jones. (réponse à Professeur Audubert). — En quelques mots, toutes les conditions thermodynamiques sont satisfaites par la théorie de la double sulfatation. En particulier nous signalons : 1) l'effet de la pression mesuré par Cohen et Overdijkink (*Zeitschrift für physikalische Chemie* **188,** 316 (1941)), 2) la chaleur de la réaction calculée par Craig et Vinal [*Nat. Bureau Standards* **24,** 475 (1940)], 3) la variation de la force électromotrice avec la concentration d'acide mesurée par Harned et Hamer (*J.A.C.S.* **57,** 33 (1935)).

Professeur Wynne-Jones. (réponse à Professeur Dainton). — The oxidation of Co^{++} occurs because the potential of the system Co^{++}/Co^{+++} is exceeded : it is admittedly difficult to see how the cation reaches the electrode and it is possible that the actual oxidising agent is an ion, such as H_2O^+, which has only a fleeting existence.

The amount of PbO_2 formed over short periods of time, in the absence of a forming agent, is quite closely equivalent to the amount of $PbSO_4$, but a forther much slower oxidation becomes noticeable over long periods. In the presence of a forming agent, the dormation of PbO_2 is in no way restricted by the amount of $PbSO_4$.

SUR LA PASSIVATION DU PLOMB DANS L'ACIDE SULFURIQUE ET LES PROCESSUS INTERVENANT DANS LA PLAQUE POSITIVE DE L'ACCUMULATEUR AU PLOMB

par W. FEITKNECHT et A. GAUMANN

RÉSUMÉ

La passivation anodique du plomb dans l'acide sulfurique a été étudiée en mesurant, pour une densité de courant constante, le changement de la tension de la cellule, la résistance de la cellule et le potentiel anodique. La formation de la couche de sulfate et sa transformation en bioxyde ont été étudiées au microscope électronique.

La passivation se produit parce que, après formation d'une couche de sulfate fixée aux endroits encore libres de la surface du plomb, la polarisation d'activation pour la réaction



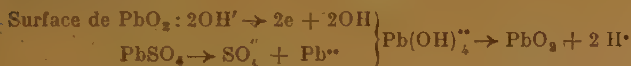
$$Pb \rightarrow Pb^{\cdot\cdot} + 2e$$

augmente de telle sorte que la réaction



$$Pb + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 4e + 4\,H^{\cdot}$$

peut se produire, d'où résulte la formation d'une couche mince de PbO_2, perméable seulement pour les électrons (couche primaire d'oxyde). La transformation du sulfate de plomb en bioxyde se produit dans une couche mince de solution, suivant le schéma :



$$\left.\begin{array}{l}\text{Surface de } PbO_2 : 2OH' \rightarrow 2e + 2OH \\ PbSO_4 \rightarrow SO_4'' + Pb^{\cdot\cdot}\end{array}\right\} Pb(OH)_4^{\cdot\cdot} \rightarrow PbO_2 + 2\,H^{\cdot}$$

Les anodes de plomb perdent leur passivité quand, par suite de la réaction $PbO_2 + 4H^{\cdot} + 2e \rightarrow Pb_{\cdot\cdot} + 2H_2O$, la couche primaire d'oxyde est détruite.

Le mécanisme des processus intervenant dans la plaque positive de l'accumulateur est le même que dans les couches minces superficielles.

I. Introduction

Depuis la première fabrication d'un accumulateur au plomb par G. PLANTÉ, en 1860, de très nombreux chercheurs se sont occupés des processus qui jouent lors de la charge et de la décharge de cet important accumulateur d'électricité.

Les *bases thermodynamiques* peuvent aujourd'hui être considérées comme éclaircies. L'ensemble des processus qui jouent à la cathode et à l'anode peut être rassemblé dans l'équation suivante :



$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows 2\,PbSO_4 + 2H_2O \qquad (1)$$

L'équation peut être décomposée en les réactions partielles suivantes :



$$\text{Cathode : } Pb + SO_4'' \rightleftarrows PbSO_4 + 2e \qquad (1a)$$



$$\text{Anode: } PbO_2 + SO_4'' + 4H^{\cdot} + 2e \rightleftarrows PbSO_4 + 2H_2O \qquad (1\,b)$$

Les réactions vers la droite correspondent à la décharge, les réactions vers la gauche à la charge.

Les potentiels de chaque électrode ont été déterminés de diverses façons ; il existe à ce sujet un travail récent très soigné de HAMER et HARNED (1).

La cinétique des processus sur les électrodes n'est encore que peu éclaircie, malgré diverses recherches. Les processus à la cathode sont relativement simples ; essentiellement les processus partiels suivants sont à distinguer :



$$Pb \rightleftarrows Pb^{\cdot\cdot} + 2e \qquad (2a)$$



$$Pb^{\cdot\cdot} + SO_4'' \rightleftarrows PbSO_4 \qquad (2b)$$

Les particularités de la plaque négative sont déterminées principalement par la morphologie du sulfate de plomb et du plomb qui se forme à partir de lui, cependant on ne s'en est pas occupé ici.

Les processus à la plaque positive sont notablement plus complexes et des mécanismes très différents ont été proposés (2). MASSA, le premier (3), a caractérisé par rœntgenographie seulement $PbSO_4 + PbO_2$. GROSSENBACHER (4), au cours de recherches dans notre Institut sur un grand nombre de plaques, à divers états de charge et de décharge, n'a pu caractériser que ces deux composés. D'autres substances solides ne peuvent donc intervenir en quantités notables ; l'hypothèse de RIESENFELD et SASS (5), d'après laquelle se formeraient des sulfates basiques intermédiaires, ne trouve donc aucune confirmation dans les recherches rœntgenographiques.

La question de savoir en quels processus partiels se décompose la réaction d'ensemble représentée par l'équation (1 b) reste donc encore ouverte.

Nous avons essayé de nous approcher de la solution de ce problème en étudiant, par combinaison de recherches électriques et morphologiques, avec

(1) H. S. HAMER et W. J. HARNED. *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 9, 33 (1935).
(2) G. W. VINAL, *Storage Batteries*. 3e Ed. New York.
(3) MASSA, *Atti. R. Acad. Linc. Roma*, **5**, 117 (1927).
(4) P. GROSSENBACHER, *Thèse*, Berne.
(5) RIESENFELD et SASS, *Z. Elektrochem.* **39**, 219(1939).

emploi du microscope électronique, la formation et la transformation de couches très minces de bioxyde de plomb. Par cette étude, devait être également fournie une contribution à la question de la passivation anodique des métaux en général.

II. Les Méthodes

La méthode générale pour suivre la passivation de feuilles polies a consisté en ce qu'une lame de plomb de surface connue était associée comme anode à une lame de platine comme cathode dans une pile électrique. Les recherches furent conduites de telle sorte que, par réglage de la tension de la cellule (E_z), l'intensité du courant (I) soit maintenue constante. Les résultats dépendent beaucoup du traitement préalable de la lame de plomb. Pour les expériences principales, les échantillons étaient polis électrolytiquement, faiblement attaqués, et avant le début de l'expérience, polarisés comme cathodes (1). Comme électrolyte on a employé pour les expériences principales H_2SO_4 0,5 m, saturé de $PbSO_4$. La marche de l'expérience varie suivant que l'électrolyte est agité ou non ; pour les expériences principales, il a été trouvé préférable de ne pas agiter.

Le potentiel anodique (E_A) a été mesuré en employant une électrode accessoire au sulfate mercureux et un voltmètre à lampes additionnel pendant le passage du courant.

En général, il y avait intérêt à mesurer la résistance de la cellule (R_z) et sa variation avec le temps. Cette mesure était effectuée au moyen d'un courant alternatif superposé, par une méthode indiquée par DROSSBACH (2) et développée par B. BIERL (3) pour des problèmes semblables aux nôtres. Pour suivre avec précision le changement avec le temps de la tension de cellule, du potentiel anodique et de la résistance, une densité de courant de 0,5 m A par cm^2 s'est révélée convenable (cycle standard).

La formation de la couche de sulfate de plomb, sa transformation en bioxyde par traitement anodique, ainsi que la transformation inverse du bioxyde lors de la décharge spontanée ou de la décharge avec fourniture de courant ont été suivies au microscope électronique. Nous avons employé pour cela principalement la méthode des répliques polystyrène-quartz (4). D'autre part, des couches ont également été isolées par dissolution du plomb, et des images obtenues par passage d'électrons à travers ces couches.

En vue de transposer les représentations obtenues avec des couches minces en interprétation des processus sur la plaque d'accumulateur, des expériences ont été effectuées avec des couches un peu plus épaisses, obtenues par charges et décharges répétées. Pour les plaques d'accumulateur, nos recherches se sont limitées à l'étude au microscope électronique de la matière anodique à divers états de charge. A cet effet, la masse a été déposée sur des feuilles et étudiée par la méthode de transmission.

III. La passivation des feuilles de plomb polies

1. *La tension de cellule.*

Le changement de la tension de cellule avec le temps pour des conditions standard (0,5 m A/cm^2) est représenté sur la figure 1. Comme on le voit, la tension peut rester longtemps presque constante, mais croît ensuite très rapidement et décroît de nouveau, en prenant une valeur réduite constante, la densité de courant restant invariable.

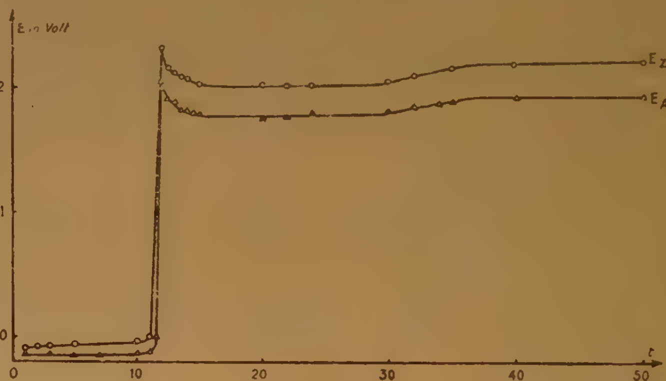


Fig. 1

Le temps qui s'écoule jusqu'à l'apparition de la pointe de tension est nommé temps de passivation (t_p). Pour un traitement préalable de la feuille exactement identique, ce temps peut être déterminé d'une façon bien reproductible, pour une densité de courant donnée.

Il dépend de la densité de courant et nous avons trouvé à ce sujet une relation semblable à celle de J.-W. MULLER (1), savoir :

$$t_p . I^n = \text{constante} \qquad (1)$$

L'exposant n est peu différent de I (v. tabl. 1). Il dépend du traitement préalable de la feuille et

(1) Des particularités sur le dispositif expérimental sont contenues dans la thèse de A. GAUMANN.

(2) P. DROSSBACH, *Elektrolyse geschmolzener Salze*, Berlin 1938.

(3) B. BIERL, *Thèse*, 1950 Berne; K. HUBER, *Chimia*, 4, 54 (1950).

(4) HEIDENREICH et PECK, *Journ. Appl. Phys.*, **14**, 23 (1943).

(1) J. W. MULLER et MACHU, *Monatsh für Chemie*, **63**, 347 (1933).

J. W. MULLER, *Bedeckungstheorie der Passivitat*, Berlin, 1933.

d'autres facteurs, comme l'agitation de l'électrolyte ; il peut prendre aussi des valeurs un peu plus grandes que 1.

Pour l'arrangement expérimental choisi, tout le plomb passé en solution jusqu'à la pointe de passivation est pratiquement déposé à l'anode à l'état de sulfate. Dans l'hypothèse, non absolument correcte, que la couche de sulfate est complètement exempte de pores, on obtient les épaisseurs de couche (d) figurant au tableau 1. Comme on le voit, l'épaisseur de couche croît très peu avec la densité du courant ; elle reste un peu inférieure à $1{,}10^{-4}$ cm.

Tableau 1

I mA	tp min	tp. I sec. A	$tp.I^{0,95}$	d 10^{-5} cm
0,1	55	0,330	0,370	8,14
0,2	29	0,348	0,377	8,58
0,5	12	0,360	0,372	8,88
1,0	6	0,360	0,360	8,88
2,0	3,18	0,381	0,368	9,32
3,0	2,18	0,392	0,371	9,63

La tension maximum au moment de la passivation, c'est-à-dire la hauteur de la pointe de tension, croît avec la densité de courant. Egalement la chute après la passivation est plus prononcée pour une densité de courant plus grande. Dans la portion de courbe qui suit, intervient la transformation du sulfate de plomb en bioxyde. Après une durée totale d'expérience un peu plus du double du temps de passivation, la tension est de nouveau un peu augmentée, la densité de courant restant constante. Cette augmentation de tension intervient quand la plus grande partie du sulfate de plomb est transformée. Pour les densités de courant plus élevées, avec une tension finale constante on constate, un dégagement notable d'oxygène.

La tension nécessaire pour la transformation du sulfate en bioxyde croît avec la densité de courant. Dans la figure 2, la surtension (E_n), c'est-à-dire tension de cellule après soustraction du potentiel d'équilibre dans ce domaine de transformation, est rapportée à la densité de courant (courbe I).

Une courbe (II), analogue mais déplacée vers des tensions un peu plus élevées, est obtenue pour la surtension lors du dégagement d'oxygène.

Par des expériences spéciales, GROSSENBACHER a établi qu'après la passivation l'anode n'est plus attaquée, il se produit seulement une transformation de sulfate de plomb en bioxyde, et seulement après la fin de cette transformation se produit le dégagement d'oxygène ; un nouvel accroissement de l'épaisseur de la couche de bioxyde n'a pas été constaté.

La tension de cellule est conditionnée par la polarisation de la cathode (P_K), par la résistance de l'électrolyte et le potentiel anodique. On a :

$$E_z = P_k + R_e . I + E_A \qquad (2)$$

Comme il est indiqué en II, les deux dernières quantités ont été déterminées expérimentalement.

2. *La résistance de la couche.*

Pour le cycle standard, nous avons obtenu le changement de résistance de la cellule (R_Z) avec le temps, représenté sur la figure 3. Cette résistance peut être partagée en résistance de la solution électrolytique (R_e) et résistance de la couche (R_S). La première reste constante pendant toute l'expérience

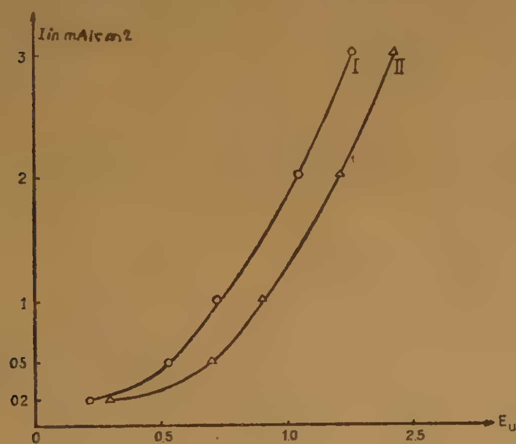


Fig. 2.

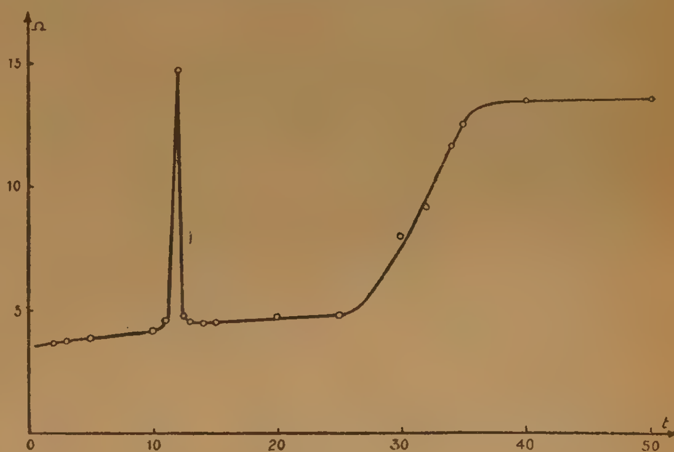


Fig. 3.

et est donnée par la résistance initiale de la cellule. Elle se monte, pour l'arrangement expérimental choisi, à 3,7 Ω.

La résistance de la couche cherchée est alors :

$$R_s = R_Z - 3{,}7 \qquad (3)$$

Comme on le voit sur la figure 3, elle n'augmente d'abord que lentement, pour augmenter ensuite rapidement jusqu'à une pointe peu avant la passivation et ensuite décroître également rapidement. Cette pointe de résistance coïncide exactement, dans le temps, avec la pointe de la tension de cellule.

Après environ le double de temps de passivation, c'est-à-dire au moment où la tension de cellule commence à croître de nouveau, la résistance de la couche augmente également très sensiblement pour atteindre finalement une valeur constante d'environ 10 Ω.

A partir de la résistance et de l'intensité de courant, on peut calculer la polarisation de résistance (P_R), c'est-à-dire la fraction de la tension de cellule qui est conditionnée par la résistance. Elle se partage à son tour en une fraction pour l'électrolyte (P_e) et une pour la couche (P_s).

$$P_R = R_Z . I = P_e + P_s = R_e . I + R_s . I \qquad (4)$$

Comme, lors de nos expériences, l'intensité de courant se montait seulement à 8.10^{-3} A pour une surface d'anode de 16 cm², P_e est environ 0.03 V et P_s est, même à la pointe, seulement 0.09 V (voir tabl. 2). Aucune mesure de résistance n'a été effectuée pour d'autres densités de courant. Des résultats relatifs à l'épaisseur de la couche (III, 1) et de la morphologie des couches, on doit toutefois conclure que la résistance de la couche ne dépend que peu de la densité de courant. La forte augmentation de la résistance à la pointe de passivation et la chute rapide consécutive peuvent être interprétées par l'hypothèse, après le recouvrement de la surface du plomb par une couche isolante de sulfate de plomb, des décharges électriques de rupture se produisent, par suite desquelles la couche redevient conductrice. GAUGLER (1) a mis en évidence de semblables décharges dans des couches d'oxyde d'aluminium, en insérant un transformateur dans le circuit à courant continu. Du côté secondaire du transformateur, il a pu constater, après un renforcement au moment de la décharge de rupture, une série de courts chocs de courant. Nous avons pu observer le même phénomène avec un montage analogue, dans la région de la pointe de passivation, également lors de la passivation d'anodes de plomb.

(1) A. GAUGLER, *Thèse*, Berne, 1948.

3. *Le potentiel anodique.*

Les valeurs obtenues avec le cycle standard pour le potentiel anodique (E_A), transposées pour l'électrode à hydrogène, sont représentées sur la figure 1 à côté de la tension de cellule. Comme on le voit, les valeurs du potentiel anodique se placent toujours un peu au-dessous de celles de la tension de cellule. La pointe de passivation est nettement marquée. Le potentiel diminue ensuite dans la région de transformation $PbSO_4 \to PbO_2$, pour croître de nouveau parallèlement à l'augmentation de la tension de cellule.

Des mesures de GROSSENBACHER, il résulte que, peu après la coupure du courant, le potentiel anodique commence à décroître et atteint après environ 1/2 min. une valeur qui correspond au potentiel d'équilibre E_{gl} de l'électrode considérée. Avant la montée de passivation, il a été trouvé — 0,277 V ; le potentiel d'équilibre de l'électrode $PbSO_4$/Pb, dans H_2SO_4 0,5 *m*, calculé d'après les données de HAMER et HARNED (1), est — 0,273 V. A la pointe de passivation et peu après, GROSSENBACHER a obtenu une valeur de + 1,588 V, après un plus long passage du courant une valeur de + 1,616 V. Le potentiel de l'électrode PbO_2/$PbSO_4$ dans H_2SO_4 0,5 *m*, calculé à partir des données de HAMER et HARNED, est + 1,606 V.

Le potentiel anodique est la résultante de plusieurs quantités, savoir le potentiel d'équilibre E_{gl}, la polarisation de résistance de la couche P_s, la polarisation de concentration et la polarisation d'activation P_A. La polarisation de concentration anodique est en général très limitée, elle peut être négligée dans les cas présentement considérés. On obtient ainsi la relation :

$$\Delta E_A = E_A - E_{gl} - P_s - P_A \qquad (5)$$

La polarisation d'activation est à attribuer au fait que les processus à l'anode sont gênés et que, pour lever cette gêne, une énergie d'activation est nécessaire.

La hauteur de la barrière de potentiel dépend ici de la tension appliquée.

Dans le tableau 2 sont rassemblées quelques valeurs de la tension de cellule, du potentiel anodique et de la résistance de cellule, et les données correspondantes pour la polarisation de la couche P_s sont calculées à partir des résistances de couche. Dans la dernière colonne sont portées les valeurs de la polarisation d'activation, calculées d'après la formule (5). Il résulte de l'équation (2) que la différence entre

(1) H. S. HAMER et W. J. HARNED, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 9 et 33 (1935).

la tension de cellule et la somme du potentiel anodique et de la polarisation de l'électrolyte doit correspondre à la polarisation cathodique P_k.

$$P_k = E_Z - (E_A + P_e) \quad (6)$$

On voit maintenant que cette valeur P_k ainsi obtenue augmente graduellement jusqu'au début de la montée de passivation, de 0,01 à 0,07 V, pour prendre, à la pointe de passivation, une valeur de 0,25 V et ensuite ne varier que peu. D'autre part, la polarisation cathodique est donnée par la surtension d'hydrogène. L'accroissement progressif de P_k jusqu'au début de la montée de passivation est conditionné par la charge croissante de la cathode par l'hydrogène. La valeur de 0,07 V atteinte à ce moment correspond approximativement à la surtension d'hydrogène sur platine poli. L'ascension de P_k lors de la montée de passivation ne peut pas être attribuée à des processus à la cathode. Nous pourrions plutôt penser que la polarisation cathodique reste, même lors de la prolongation de l'expérience, constante à environ 0,07 V et que les valeurs plus élevées trouvées pour P_k sont causées par l'imperfection de l'appareillage de mesure de E_A. Il est connu que la mesure de potentiels d'électrode avec un capillaire contigu à l'anode est sujette à erreur et il est très possible qu'après recouvrement de l'anode par la couche de sulfate, des valeurs trop petites soient trouvées pour E_A.

La polarisation d'activation peut être calculée à partir de la tension de cellule.

$$\Delta E_Z = E_Z - (E_{gl} - P_k - P_R) = P_A \quad (7)$$

Si nous prenons pour P_k la valeur susmentionnée de 0,07 V, nous obtenons les nombres portés dans la sixième colonne du tableau 2.

Tableau 2

Temps min.	E_z	E_A	R(Ω)	P_s	ΔE_z	ΔE_A
1	—0,10	—0,15	3,6	—	0,13	0,13
10	—0,04	—0,15	4,2	0,005	0,13	0,13
12	+2,32	+2,07	14,8	0,09	0,52	0,37
13	+2,11	+1,86	4,6	0,01	0,39	0,24
24	+2.00	+1,79	4,8	0,01	0,28	0,17
50	+2,15	+1,88	13,5	0,08	0,36	0,19

Jusqu'à la montée de passivation, ΔE_z et ΔE_A sont égaux l'un à l'autre. Ensuite, pour les raisons indiquées ci-dessus, ils diffèrent d'environ 0,15 V. Mais nous pourrions considérer ΔE_z comme une mesure de la polarisation d'activation plus sûre que ΔE_A.

ΔE_Z et ΔE_A changent qualitativement de la même manière avec la continuation du traitement anodique, en ce sens que, lors de la montée de passivation, se produit une forte augmentation, ensuite une diminution et que les valeurs finales sont de nouveau plus élevées. Avant tout, on doit conclure des valeurs de ΔE_Z que la polarisation d'activation pour le dégagement d'oxygène est sensiblement plus élevée que pour la transformation de $PbSO_4$ en PbO_2. Tafel (1) a trouvé pour la surtension d'hydrogène une relation simple. Lange et Nagelschmidt (2) ont montré théoriquement qu'une relation de cette sorte est valable d'une façon tout à fait générale pour la polarisation d'activation anodique. L'équation peut s'écrire :

$$P_A = a + b. \log I \quad (8)$$

où a est une fonction de l'énergie d'activation.

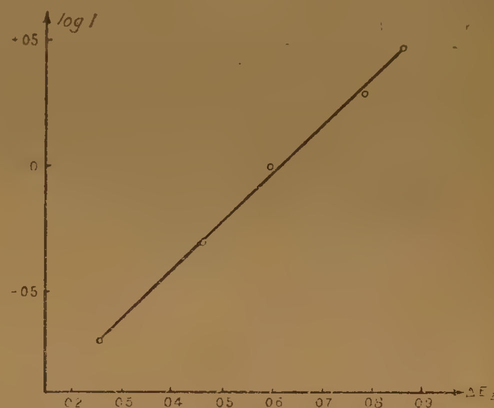


Fig. 4.

Comme il a été indiqué déjà, les résistances de la couche pour de plus hautes densités de courant n'ont pas été déterminées. Mais, comme la densité de la couche ne varie que peu avec la densité de courant, on doit admettre que la résistance finale de la couche dépend peu de la densité de courant. Si on calcule d'après l'équation (7) ΔE_z pour différentes densités de courant, et si on porte ces valeurs en abscisses avec celles de log I en ordonnées, on obtient en effet, pour le stade du dégagement d'oxygène, une droite (fig. 4) : l'équation de Tafel est donc vérifiée. Par contre, en utilisant les valeurs de la tension de cellule dans la région de la transformation $PbSO_4$-PbO_2, on obtient une courbe infléchie vers les abcisses. Ceci doit être dû au fait que, pour une densité de courant plus élevée, la résistance de la couche après la pointe de passivation ne décroît pas aussi fortement qu'il ne serait trouvé avec le cycle standard.

(1) J. Tafel, *Z. Physik. Chem.*, **50**, 641 (1905).
(2) E. Lange et K. Nagelschmidt, *Z. Elektrochem.*, **53**, 21 (1949).

4. *Recherches au microscope électronique.*

Les feuilles de plomb qui ont été employées dans la majorité des expériences présentaient, à l'examen au microscope électronique, une surface « éraflée » (fig. 5.)

Décrivons d'abord la formation de la couche de sulfate pour le cycle standard. Après quelques minutes, on observe quelques cristaux lisses, relativement gros, de sulfate de plomb, sur la surface de plomb non recouverte avoisinante (fig. 6).

L'expérience se poursuivant, la surface se recouvre toujours plus de cristaux de sulfate. Peu avant la pointe de tension, la couche de sulfate adhérente ne contient que quelques canaux irréguliers, comme on le voit particulièrement bien quand on isole la couche par dissolution du plomb et quand on forme une image de transmission au microscope électronique (fig. 7). Pendant la montée de tension vers la pointe, ces canaux se ferment, les cristaux alors formés sont plus petits que les premiers déposés. La surface de la couche de sulfate au moment de la pointe de tension présente donc des cristaux irréguliers de dimensions très diverses, les plus petits étant groupés autour des endroits découverts en dernier (fig. 8).

Pour une densité de courant plus faible, il se forme de plus gros cristaux de sulfate, et comme en outre, dans le dernier stade, la croissance des canaux se produit moins tumultueusement, la dimension des canaux est beaucoup plus régulière.

Pour une densité de courant plus élevée, il se forme également d'abord des plaques cristallines séparées, plus grosses, qui présentent souvent des stries parallèles (fig. 6) ; pendant le dernier stade de la passivation, se déposent, sur toute la surface, des cristaux plus petits, pour la plupart de forme très régulière (fig. 9).

L'observation de la transformation de $PbSO_4$ en PbO_2 présente de plus grandes difficultés, car aussi longtemps que cette transformation est encore peu avancée, il se produit une transformation inverse rapide de bioxyde en sulfate. Nous avons levé la difficulté en déposant sur une lame de platine une mince couche de plomb, qui a été transformée complètement par traitement anodique en sulfate de plomb de mêmes dimensions cristallines que sur une feuille de plomb. Sur le support de platine, PbO_2 et $PbSO_4$ ont été indéfiniment stables l'un à côté de l'autre.

Lors d'un traitement anodique ultérieur de ces couches de sulfate, se présentent, surtout aux endroits où sont les plus petits cristaux ou à la limite entre des cristaux plus gros, très sporadiquement aussi sur les cristaux plus gros, de petites surfaces rugueuses de PbO_2 (fig. 10). Ces surfaces s'étendent avec le progrès de la transformation. Après le double du temps de passivation, la lame est déjà en grande partie recouverte de bioxyde qui présente encore pour une part la forme extérieure des cristaux primitifs de sulfate ; à côté se trouvent encore des cristaux de sulfate inchangés.

Après une charge plus longue (3 t_p), la surface de la couche de bioxyde est irrégulièrement boursouflée, cependant il existe encore de petits débris de cristaux de sulfate (fig. 12). Une apparence analogue est présentée également par la surface d'une couche de bioxyde résultant du dépôt anodique à partir d'une solution de nitrate de plomb.

Pour une densité de courant plus élevée, on observe que des surfaces planes de bioxyde s'étendent à partir de centres séparés, tandis que des cristaux de sulfate isolés restent d'abord inattaqués, formant comme de petites îles (fig. 11).

La méthode de formation des images utilisées ne fait pas connaître la grandeur et la forme des cristallites de bioxyde, mais seulement des formes d'agrégation de matière visiblement finement dispersée. De la diminution de volume de la phase solide par le passage du sulfate au bioxyde, résulte d'autre part que la couche de bioxyde est poreuse et qu'un volume de pores de presque 50 % doit se produire.

La rœntgenographie montre que la grosseur des cristallites de bioxyde dans ces couches est la même que pour les plaques positives de l'accumulateur. Ce bioxyde peut être désagrégé par des ultrasons et la grosseur des particules établie par microscopie électronique (fig. 16). Les cristallites de bioxyde sont plus petits, de plus d'une puissance de 10, que les cristaux de sulfate qui résultent du cycle standard.

5. *Interprétation des processus de passivation.*

Les faits décrits dans les parties 1 à 4 pourraient être interprétés comme suit. Dans les premiers stades du traitement anodique, des ions plomb sont émis par l'anode. Après dépassement du produit de solubilité du sulfate de plomb, il se forme sur la surface de l'anode des germes de sulfate qui croissent jusqu'à des cristaux relativement gros, car la formation des germes est manifestement lente. La surface du plomb se recouvre d'une couche de $PbSO_4$ à gros cristaux. A mesure que progresse le recouvrement, la résistance de la couche augmente d'abord lentement, pour s'élever rapidement et fortement au moment du recouvrement complet. Par élévation de la tension, des décharges électriques ont lieu à travers la couche isolante, produisant des canaux qui se remplissent de PbO_2, bon semi-conducteur ; la résistance de la couche diminue donc de nouveau. Partant de ces

canaux, se produit une transformation du sulfate en bioxyde qui se propage sur la surface.

Au moment où la tension atteint la valeur maximum, l'anode a pris le potentiel de l'électrode $PbO_2/PbSO_4$.

Visiblement, immédiatement avant que les décharges ne se produisent, les points de la surface du plomb qui ne sont pas complètement couverts de sulfate se recouvrent d'une couche très mince de PbO_2 exempte de pores, ce qui produit la passivation.

La formation de cette «couche primaire d'oxyde»(1) se fait d'après le mécanisme suivant. Dans les derniers stades du recouvrement de la surface du plomb par du sulfate, la densité de courant aux endroits encore libres augmente fortement. Avec elle augmente aussi la polarisation d'activation et, au lieu de la réaction $Pb \rightarrow Pb^{\cdot\cdot} + 2e$, peuvent intervenir d'autres processus nécessitant un potentiel plus élevé. Parmi eux doit être considérée comme vraisemblable la réaction



$$Pb + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 4H^{\cdot} + 4e \qquad (1)$$

car elle ne nécessite qu'un potentiel de 0,67 V.

La couche primaire d'oxyde ne recouvre d'abord que les endroits non couverts par le sulfate, mais se propage de là sous les cristaux de sulfate, de sorte qu'avec le temps toute la surface du plomb en est recouverte. Comme cette couche est exempte de pores, elle empêche, déjà pour la plus faible épaisseur, le passage d'ions Pb^{2+} ou Pb^{4+} et ne manifeste plus de conductibilité que pour les électrons. Ainsi devient compréhensible qu'après la passivation réalisée, aucune action en profondeur n'ait lieu.

L'augmentation de la tension suffit pour provoquer des décharges électriques aux points faibles de la couche isolante de sulfate — ce sont principalement les limites des cristaux. D'après von Hippel (2), des nuages d'électrons sont émis par de telles décharges. Dans le cas présent, il est possible que l'émission d'un semblable nuage électronique soit favorisée par la transformation de Pb^{2+} en Pb^{4+}, car le travail d'ionisation nécessaire est relativement petit.

Les ions Pb^{4+} sont transformés aussitôt en PbO_2 par l'eau qui circule abondamment. La réaction d'ensemble produite par le choc d'un électron peut être formulée.



$$e + PbSO_4 + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + SO_4'' + 3e \qquad (2)$$

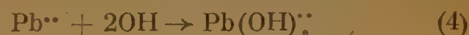
Les processus électriques ultérieurs jouent maintenant sur les surfaces de séparation entre le bioxyde de plomb conductivement lié à l'électrode de plomb et la solution. En vue du développement d'une proposition sur le mécanisme de l'oxydation du sulfate de plomb, il y a lieu de considérer que les ions positifs $Pb^{2\cdot}$ résultant de la dissolution du sulfate de plomb ne peuvent se diriger vers les points positifs de PbO_2 pour être oxydés en ions Pb^{4} par abandon d'électrons. On doit admettre plutôt que le processus primaire joue à la surface de séparation PbO_2/solution, comme il est admis généralement pour des anodes inattaquables, à savoir :



$$OH' \rightarrow OH + e, \qquad (3)$$

c'est-à-dire que les ions OH' présents en petite quantité, même en solution acide, abandonnent chacun un électron à PbO_2 et se transforment en radicaux OH.

Pour le cours ultérieur des réactions, l'*hypothèse* suivante semble la plus vraisemblable. Les radicaux OH passent dans la couche mince de solution se trouvant entre le bioxyde et le sulfate. Ils se placent sur des ions $Pb^{\cdot\cdot}$; cette réunion est liée au transfert de deux électrons de l'ion $Pb^{\cdot\cdot}$ sur la radical OH, donc à une oxydation du plomb divalent.



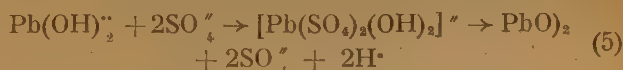
$$Pb^{\cdot\cdot} + 2OH \rightarrow Pb(OH)_2^{\cdot\cdot} \qquad (4)$$

L'ion hydroxy en résultant peut réagir en donnant PbO_2 :



$$Pb(OH)_2^{\cdot\cdot} \rightarrow PbO_2 + 2H^{\cdot}$$

Il résulte de nos observations que le PbO_2 nouvellement formé ne se dépose que sur les germes déjà existants qui sont chargés positivement. Dans le milieu fortement sulfurique, semble possible la formation de complexes négatifs qui se dirigent vers la surface de PbO_2 et y sont de nouveau dissociés suivant l'équation :



$$Pb(OH)_2^{\cdot\cdot} + 2SO_4'' \rightarrow [Pb(SO_4)_2(OH)_2]'' \rightarrow PbO)_2 + 2SO_4'' + 2H^{\cdot} \qquad (5)$$

La brièveté de vie des radicaux OH a pour conséquence que ces réactions ne peuvent jouer que si la couche liquide entre le bioxyde de plomb et le sulfate est très mince. Il résulte des images au microscope électronique qu'elle doit être plus mince que 100 Å. Des cristaux une fois attaqués sont donc rapidement oxydés plus complètement, d'autres restent inattaqués jusqu'à ce que, à un endroit quelconque, soit réalisé un rapprochement suffisant avec le bioxyde. De petits résidus de cristaux de sulfate subsistent inchangés à des endroits défavorables.

---

(1) Sur la formation d'une semblable couche primaire d'oxyde lors du traitement anodique du zinc dans la soude caustique, cf. G. K. Huber et B. Bierl, *Helv. Phys. Acta*, **21**, 375 (1948).

(2) A. von Hippel, *Z. f. Phys.*, **75**, 145 (1932).— Von Hippel et Alger, *Phys. Rev.*, **76**, 127 (1949).

Après la transformation du sulfate en bioxyde, se produisent une augmentation de la résistance de la couche et un dégagement d'oxygène. Les radicaux OH qui ne sont plus utilisés se concentrent sur la surface de PbO_2 et réagissent suivant :



$$2OH \rightarrow O + H_2O \qquad (6)$$

Nous pouvons mettre l'augmentation de résistance de la couche de bioxyde en rapport avec le fait que PbO_2 appartient aux conducteurs dits « à excès de cations » (1). Il ne possède une bonne conductibilité que s'il contient un excès de métal. D'après KATZ (2), la limite inférieure de stabilité est $PbO_{1.875}$. Le bioxyde des plaques positives n'a qu'un faible excès de plomb (environ $PbO_{1.98}$). Il y a lieu d'admettre qu'au moment de l'enrichissement en radicaux OH, les cristallites de bioxyde deviennent plus riches en oxygène, surtout en surface et que par suite la résistance augmente. Effectivement, une teneur plus élevée en oxygène actif dans la masse des plaques positives d'accumulateurs après surcharge peut être reconnue par l'analyse.

Il faut mentionner que la surtension est essentiellement conditionnée par une polarisation d'activation. D'après notre thèse, elle est causée, dans la région de la transformation du sulfate en bioxyde, par l'énergie d'activation de la réaction (3).

L'augmentation de la surtension dans la région du dégagement d'oxygène est causée, en partie par l'élévation de la résistance de la couche, en partie aussi par une élévation de l'énergie d'activation, qui est à attribuer à la réaction ultérieure (6). En outre, le bioxyde enrichi en oxygène possède un potentiel plus élevé.

Il ressort de cela que le potentiel de l'anode aussitôt après la coupure du courant est notablement plus élevé que le potentiel correspondant à l'équilibre, et qu'il se passe un certain temps avant que ce dernier soit atteint. Le potentiel élevé résultant de la charge du bioxyde par des radicaux OH ou des atomes O doit être en relation étroite avec l'énergie d'activation des réactions formulées ci-dessus.

Le dépôt anodique de PbO_2 à partir de solution nitrique de nitrate de plomb, tel qu'il est utilisé dans le dosage analytique du plomb, doit se produire d'après un mécanisme analogue. Ici également se forment d'abord à l'anode des radicaux OH, ceux-ci oxydent les ions plomb dissous, des complexes négatifs ainsi formés se déplacent vers l'électrode positive et y sont hydrolysés avec formation de bioxyde adhérent.

(1) W. MEYER, *Z. Elektrochem.*, **50**, 274 (1944).
(2) Th. KATZ, *Thèse*, Paris, 1949.

IV. Passage des anodes de plomb de l'état passif à l'état actif

Une feuille passive recouverte d'une couche mince de PbO_2 perd rapidement sa passivité si elle est plongée dans l'acide sulfurique, en se déchargeant d'elle-même.

Cette *décharge spontanée* peut être suivie commodément par mesure du changement du potentiel avec le temps. On voit alors que le potentiel reste pendant quelques minutes au potentiel d'équilibre de 1.61 V et s'abaisse ensuite progressivement à la valeur du potentiel $PbSO_4/Pb$. La marche de la décharge spontanée dépend de la nature du traitement préalable de la feuille passive, c'est-à-dire de la densité de courant et de la quantité de courant employée, mais avant tout, comme l'a établi GROSSENBACHER (1), la vitesse est fortement diminuée pour des couches quelque peu plus épaisses. On ne peut ici entrer plus avant dans des circonstances fortement influencées par des facteurs morphologiques. La couche de sulfate de plomb formée par la décharge spontanée est presque deux fois plus épaisse qu'au moment de la passivation et est constituée par des cristaux relativement gros ayant en moyenne environ 2 μ de diamètre.

Une feuille de plomb passivée recouverte de PbO_2 perd également sa passivation si elle est reliée par l'intermédiaire d'une résistance à une deuxième électrode.

Des recherches étendues sur cette *décharge* d'anodes de plomb passivées avec *débit de courant*, il ne sera extrait ici que les faits suivants : Si la décharge se fait avec intensité de courant constante, la tension reste pendant plus longtemps à peu près constante, pour tomber ensuite très rapidement, tandis que lors de la décharge spontanée cette chute se produit progressivement. Il se passe plus longtemps avant que la passivité disparaisse, du moins pour de faibles densités de courant, que lorsqu'une plaque ayant subi un traitement préalable identique est dépassivée par décharge spontanée. La couche de sulfate qui se forme est aussi épaisse qu'au moment de la passivation et est constituée de nouveau de cristaux de diamètre moyen 1 à 2 μ.

Nous pourrions conclure de nos recherches que la disparition de la passivité doit être attribuée à un effondrement de la croûte primaire d'oxyde. Le bioxyde a tendance à envoyer dans la solution des ions Pb^{2+}, suivant la réaction :



$$PbO_2 + 2e + 4H^{\cdot} \rightarrow Pb^{\cdot\cdot} + 2H_2O \qquad (1)$$

(1) G. P. GROSSENBACHER, *Thèse*, Berne (1947).

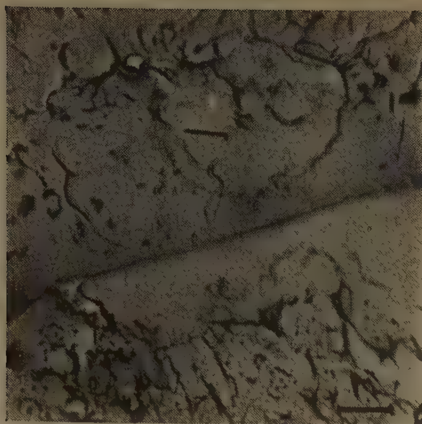


Fig. 5



Fig. 6



Fig. 7

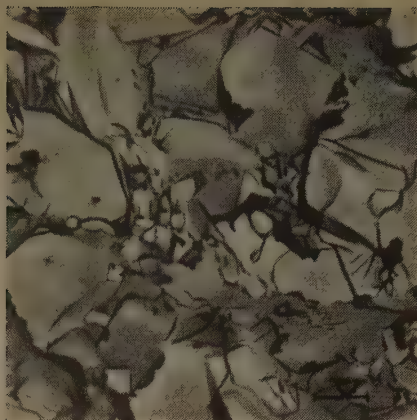


Fig. 8

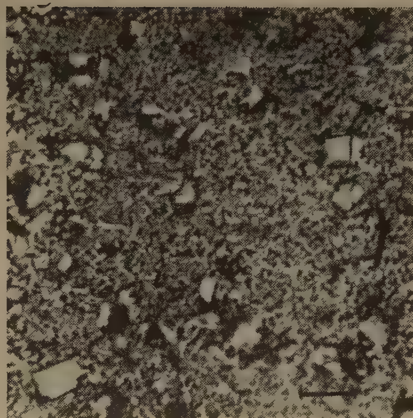


Fig. 9

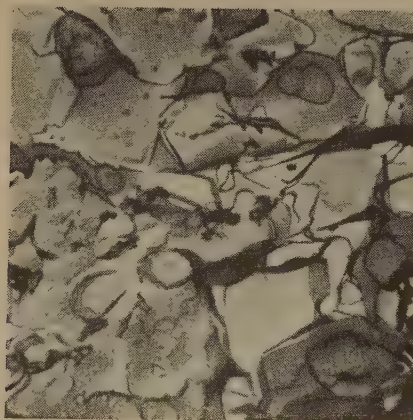


Fig. 10

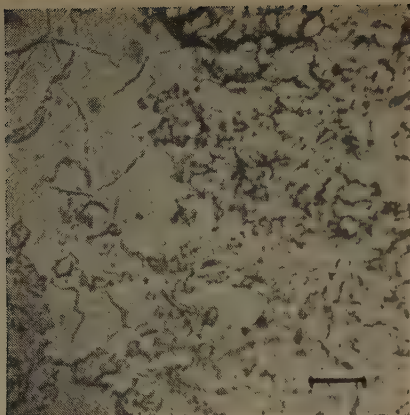
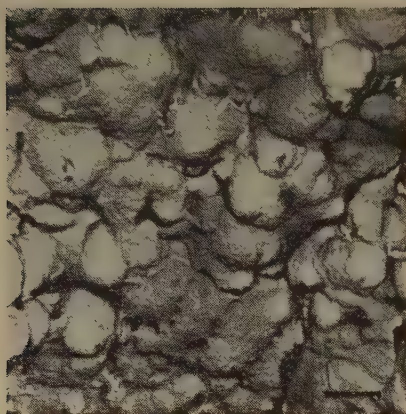

Fig. 11


Fig. 14


Fig. 12

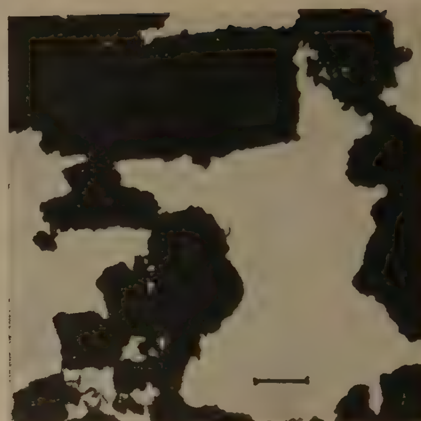
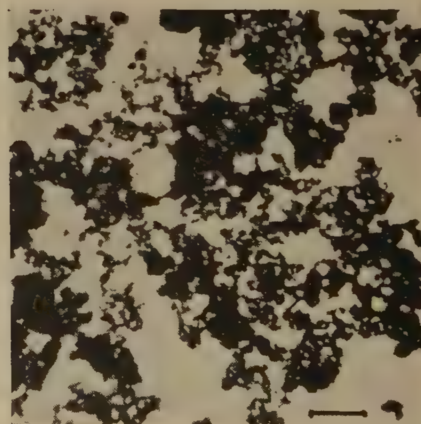

Fig. 15


Fig. 13


Fig. 16

La réaction ne peut se poursuivre que si les électrons sont refournis par le métal. Lors de la décharge spontanée, les électrons se forment suivant la réaction :



$$Pb \rightarrow Pb^{\cdot\cdot} + 2e \qquad (2)$$

Mais cette réaction ne peut avoir lieu que dans des fissures de la croûte primaire d'oxyde, c'est-à-dire si des éléments locaux se forment. Avec la poursuite de la réaction, les fissures s'élargissent dans la couche primaire d'oxyde, et il se forme de plus larges régions découvertes.

Les ions plomb fournis par les deux réactions partielles s'unissent avec les ions sulfate en donnant des cristaux de sulfate.

Il est supposé aussi qu'il s'établit un potentiel mixte, intermédiaire entre le potentiel de l'électrode $PbO_2/PbSO_4$ et celui de l'électrode $PbSO_4/Pb$. Une théorie détaillée de la décharge spontanée a pu être développée sur la base des idées mises en avant par MEARS (1) sur la passivité et l'inhibition. Lors de la décharge avec débit de courant les électrons nécessités par la réaction (1) proviennent de l'autre électrode. La réaction a lieu de préférence dans les parties extérieures de la couche de bioxyde. Il semble que, par le flux des électrons à travers la couche primaire d'oxyde, celle-ci soit stabilisée et la disparition de la passivité empêchée.

V. Les processus dans la plaque positive de l'accumulateur au plomb

Comme le comportement électrique de l'accumulateur au plomb est bien connu (2), nous nous sommes limités à une étude microscopique et surtout par microscopie électronique de la masse de la plaque positive à divers états de charge et de décharge.

Dans la plaque déchargée, des cristaux de sulfate de plomb d'environ 2 μ de grandeur sont incorporés parmi des cristaux finement poreux de bioxyde de plomb, de grosseur cristalline environ vingt fois plus petite. Dans la figure 13 sont représentés de semblables cristaux de sulfate, après dissolution du bioxyde par l'acide nitrique et l'eau oxygénée.

Les cristaux de sulfate isolés de plaques à demi-chargées sont très irrégulièrement corrodés (fig. 14). On peut en conclure que l'oxydation des cristaux de sulfate lors de la charge de l'accumulateur se poursuit de la même manière que dans les couches minces recouvrant une lame de plomb passivée, c'est-à-dire que l'attaque se produit aux endroits où n'existe entre le sulfate et le bioxyde qu'une couche très mince de solution, et se propage ensuite dans le cristal.

Le résidu de sulfate subsistant dans la masse après *achèvement de la charge* consiste principalement en petits résidus de cristaux, correspondant aux particules les plus petites de la figure 14.

Le bioxyde poreux résultant de la charge occupe l'espace primitif des cristaux de sulfate. Dans la masse de la plaque positive chargée, on reconnaît en effet au microscope électronique les formes des cristaux primitifs de sulfate ; avec excroissances en fines aiguilles, attenant à des agrégats irréguliers de bioxyde finement dispersé (fig. 15). Par traitement aux ultrasons, les agrégats denses sont partiellement détruits et la grosseur des cristaux de bioxyde devient reconnaissable (fig. 16).

Lors de la décharge, les restes de sulfate présents fonctionnent comme germes et croissent lentement en cristaux plus gros. Une plaque à demi-déchargée présente des cristaux de forme relativement régulière, de grosseur moyenne.

Nous pourrions conclure, sur la base du comportement électrique connu et de nos études morphologiques, que les processus qui jouent lors de la charge de la plaque positive sont les mêmes que ceux que nous avons formulés en III, 5, pour la transformation de la couche de $PbSO_4$ en PbO_2. La diminution de l'intensité de courant, lors de la charge sous tension constante, observée peu avant la fin de la charge, doit avoir sa cause, comme pour les couches minces, dans l'élévation de la résistance et la polarisation d'activation du bioxyde chargé d'oxygène. Pour la décharge sont valables les propositions développées en IV.

Les recherches de microscopie électronique ont été possibles grâce à une contribution des « Crédits pour la réalisation du travail » accordés par la Confédération Suisse.

Nous devons remercier M. le Prof. Dr. K. HUBER pour de précieuses discussions ; nous remercions également M. le Dr. STUDER de son aide pour la fabrication des reproductions de microscopies électroniques.

(Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern.)

---

(1) R. B. MEARS, *Journ. Elektrochem. Soc.*, **95**, 1 (1949). R. B. MEARS et R. H. BROWNS, *ibid.*, **97**, 75 (1950).

(2) JUMEAU, *Etude résumée des accumulateurs électriques*, 3e éd., Paris (1928). VINAL, *Storage Batteries*, 3e éd., New York, 1945.

INDEX DES NOTATIONS EMPLOYÉES

E_z = Tension de cellule.
E_A = Potentiel anodique.
E_{gl} = Potentiel d'équilibre.
E_u = E_Z — E_{gl} = Surtension.
I = Intensité de courant.
R_z = Résistance globale de la cellule.
R_e = Résistance de l'électrolyte.
R_s = Résistance de la couche.
P_k = Polarisation cathodique.
P_R = Polarisation de résistance globale.
P_e = Polarisation de l'électrolyte.
P_s = Polarisation de la couche.
P_A = Polarisation d'activation.
ΔE_A = correspond (à P_A calculé) à partir de E_A.
ΔE_z = correspond à P_A calculé à partir de E_z.
t_p = Temps de passivation.

INDEX DES FIGURES

Fig. 1 Courbes tension de cellule/temps et potentiel anodique/temps.
— 2 Courbes densité de courant/surtension : I. Transformation $PbSO_4 \rightarrow PbO_2$. II. Dégagement d'oxygène.
— 3 Courbe résistance/temps.
— 4 Courbe potentiel d'activation/log I.
— 5 Surface de plomb ; deux cristallites adjacents polis électrolytiquement et polarisés cathodiquement.
— 6 Formation commençante de sulfate de plomb (3 m A/cm²).
— 7 Couche de sulfate de plomb peu avant la pointe de tension (0,5 m A/cm²).
— 8 Couche de sulfate de plomb, pointe de tension 0,5 m A/cm².
— 9 Couche de sulfate de plomb, pointe de tension 10 m A/cm².
— 10 Couche de sulfate attaquée, en transformation, 0,5 m A/cm².
— 11 Couche de sulfate attaquée, en transformation, 10 m A/cm².
— 12 Couche de bioxyde de plomb après trois fois le temps de passivation, 10,5 m A/cm².
— 13 Sulfate de plomb provenant d'une plaque positive déchargée.
Fig. 14 Sulfate de plomb provenant d'une plaque positive demi-chargée.
— 15 Bioxyde de plomb provenant d'une plaque positive chargée.
— 16 Bioxyde de plomb provenant d'une plaque positive chargée, désagrégée par ultrasons.

Toutes les images de microscopie électronique correspondent à un grossissement de 7.000.

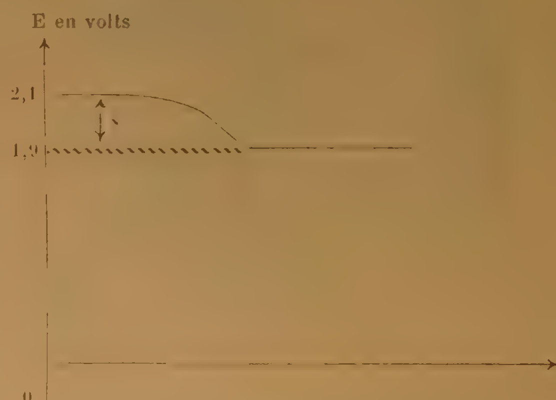
DISCUSSION

A la question posée de savoir pourquoi le potentiel de l'accumulateur au plomb chargé a une valeur de 2,1 volts différente du potentiel d'équilibre thermodynamique, M. le Dr. Gaumann donne la réponse suivante ;

1°) la concentration de l'acide sulfurique est de 30 %, ce qui élève le potentiel.

2°) la cathode est un alliage plomb arsenic qui a un potentiel un peu plus petit que le plomb pur ;

3°) la teneur en oxygène des pores s'accompagne, sur la courbe de décharge, d'une surtension de l'oxygène sur PbO_2.



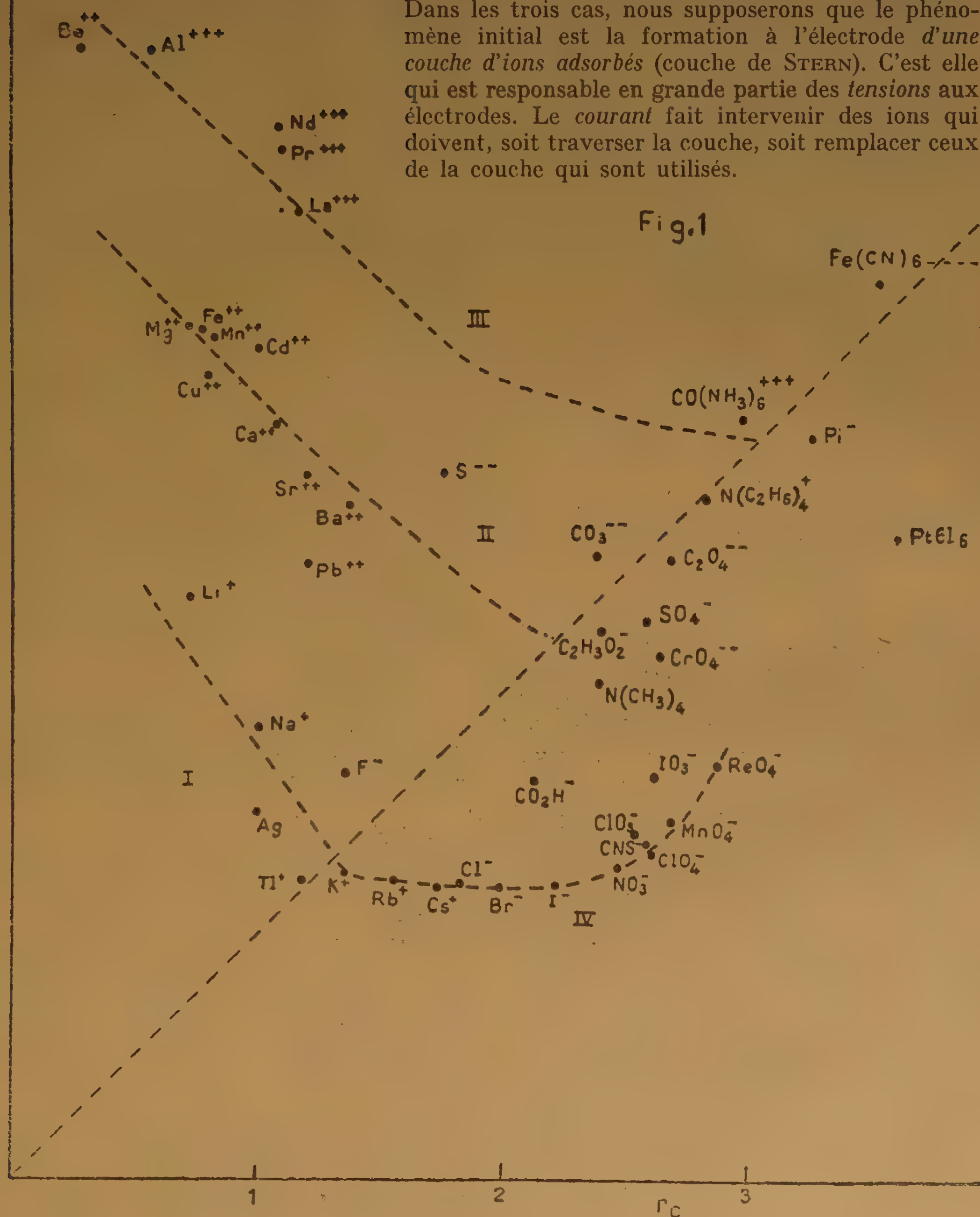
Le Gérant : M. Chatelet.

Imprimerie Jacques et Demontrond. Besançon, France. — 2-1952.
Dépôt légal : 1er trimestre 1952. — N° 5289.

PHÉNOMÈNES AUX ÉLECTRODES DANS L'ÉLECTROLYSE

par E. DARMOIS

L'électrolyse peut donner lieu à un dégagement de gaz, un dépôt de métal, une dissolution de l'électrode. Dans les trois cas, nous supposerons que le phénomène initial est la formation à l'électrode *d'une couche d'ions adsorbés* (couche de STERN). C'est elle qui est responsable en grande partie des *tensions* aux électrodes. Le *courant* fait intervenir des ions qui doivent, soit traverser la couche, soit remplacer ceux de la couche qui sont utilisés.



Dans sa thèse (1946) (¹) G. Sutra a montré qu'on peut ranger les ions *en trois catégories* ; on se sert à cet effet du graphique r_s (rayon de Stokes) en fonction de r_c (rayon cristallin) (figures 1 et 2 pour l'eau et l'alcool méthylique). On y voit les trois catégories :

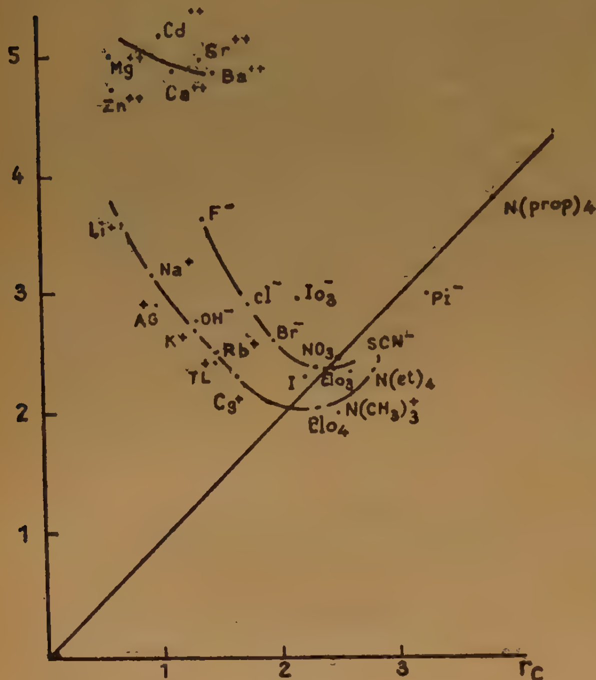


Fig. 2

1° ions *solvatés*, au-dessus de la bissectrice ; 2° ions « *antistokes* », en-dessous de la bissectrice ; 3° très rares ions sur la bissectrice. Le comportement des deux premières catégories est très différent, dans l'adsorption et dans la formation de la couche double.

Les ions solvatés s'adsorbent en entraînant un certain nombre de molécules du solvant ; les charges sont donc assez espacées sur l'électrode. G. Sutra (²) a montré que, dans ces conditions, les formules habituelles de l'électrostatique ne s'appliquent pas. Pour la mesure de la densité superficielle, il faut recourir à une méthode directe, du genre de celle employée par Bowden et Rideal (³). On montre que l'emploi des formules $E = 4\pi\sigma$ et $Q = CV$ donne pour σ et C des valeurs beaucoup trop grandes ; de fait le σ de Bowden et Rideal est le plus petit de ceux mesurés. Une autre conséquence de la solvatation des ions est la solvatation très différente des anions et cations (figures) ; elle explique de suite que la capacité de la double couche est plus grande pour les anions, beaucoup plus serrés.

Les ions de la 2ᵉ catégorie s'adsorbent sans solvant ; ils peuvent former des couches très denses : exemple ClO_4^-.

La couche d'ions adsorbés est suivie d'une « couche de Gouy » où la répartition des ions varie jusqu'à celle du corps de la solution. Si le potentiel diminue de l'électrode à la couche adsorbée, il remonte légèrement dans la couche de Gouy. En première approximation, on peut calculer la variation de V par celle qui existe entre l'électrode et la couche adsorbée. Pour une couche d'ions ClO_4^- on calcule σ à l'aide du rayon des ions, puis $E = 4\pi\sigma$; $V = Ea$. On trouve ainsi de l'ordre de 20 volts pour ClO_4^-. Pour les ions solvatés, E et V ainsi calculés sont beaucoup trop grands.

Décharge des ions. — Le champ électrique de la couche absorbée est grand, de l'ordre de 10^7 à 10^8 volts/cm en supposant la constante diélectrique égale à 1 : c'est un champ suffisant pour extraire *à froid* les électrons de la cathode ; les cations seront donc déchargés de cette façon en général. Une exception importante est celle de H^+. D'après les travaux du laboratoire (⁴), H^+ est un *proton libre*, encagé entre les molécules d'eau ; il y a des raisons de croire que la décharge de H^+ est une pénétration du proton dans la cathode, où il donne un atome H avec un électron du métal. Quand celui-ci est saturé d'hydrogène, le gaz se dégage. G. Sutra (²) a pu ainsi retrouver les résultats concernant la surtension minimum d'hydrogène et esquisser une théorie du coefficient de température de cette surtension.

A l'anode, l'anion doit lâcher un électron, toujours sous l'influence du même champ, avec cette différence que la pénétration de l'électron dans le métal est très facile (⁵).

L'anode peut aussi se dissoudre, comme dans la galvanoplastie ou le polissage électrolytique. Là aussi on peut admettre que les ions métal passent en solution grâce au champ des anions adsorbés.

Valeur du courant. — Le courant est la conséquence de la décharge des ions ; il est proportionnel au nombre des ions déchargés par seconde. G. Sutra (²) a proposé de considérer cette vitesse de décharge comme celle d'une réaction à laquelle on applique la théorie de la vitesse absolue de réaction (Eyring). Elle a retrouvé ainsi la relation linéaire entre log i et la surtension (loi de Tafel) ; de plus on trouve ainsi la signification de la constante i_0, courant pour la surtension nulle.

La même idée peut être appliquée à la tension de polissage électrolytique ; elle donne cette fois aussi la forme de la caractéristique V-i ; la constance approchée du courant le long du palier de polissage résulterait d'une compensation entre les deux effets

suivants : le métal se dissout d'abord en certains points « actifs » et l'énergie d'adsorption diminue au fur et à mesure que la surface s'aplanit.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. Sutra. — *Thèse, Paris*, 1946; *J. Chim. Phys.*, Nov.-Déc. 1946.
(2) G. Sutra. — *Sur la surtension d'hydrogène et les phénomènes connexes. J. de Phys.* (à l'impression).
(3) Bowden et Rideal. — *Proc. Roy. Soc.*, **120**, 1928, 59.
(4) E. Darmois. — *J. de Phys.*, **11**, 1950, 577.
(5) G. Sutra., *La triboélectricité. J. de Phys.*, **11**, 1950, 33 D.

DISCUSSION

Professeur Piontelli. — J'ai étudié avec M. Poli et d'autres collaborateurs (voir comptes rendus de la 2e réunion du Comité de Thermodynamique et Cinétique électrochimiques, Milan, Tamburini 1951) de façon systématique l'influence des anions inorganiques sur les phénomènes de polarisation dans les processus électrodiques concernant l'échange d'ions entre l'électrode et la solution (en absence de formation de complexes particulièrement stables).

On peut remarquer que, au moins en grandes lignes, cette influence est symétrique des côtés anodique et cathodique et permet de classer les anions en deux catégories limites : anions des halogènes (F^- exclus) avec lesquels on a généralement les « minima » de polarisation ; anions comme ClO_4^- avec lesquels on a par contre des maxima.

Le paramètre qui semblerait jouer le rôle le plus important dans cette espèce d'action catalytique des processus d'échanges ioniques (et, selon Heyrovsky, aussi électroniques) est leur déformabilité.

En ce qui concerne particulièrement l'anion ClO_4^-, on doit remarquer que les maxima de polarisation se retrouvent, en sa présence, pour les métaux peu nobles (par exemple Zn) et du côté cathodique, c'est-à-dire dans des conditions où l'on peut penser à une surface électrodique chargée négativement. Cette considération et d'autres concernant la structure de cet anion constituent des difficultés pour les explications de son action basées sur son adsorption.

POLAROGRAPHIE SYSTÉMATIQUE DES HALOGÉNURES ALIPHATIQUES

par A. KIRRMANN, E. SAITO, P. FEDERLIN
Faculté des Sciences de Strasbourg, Laboratoire de Chimie Organique

RÉSUMÉ

La polarographie de la fonction halogénure, influencée par une fonction oxygénée en α, a été étudiée dans deux classes de corps : les acides halogénés et les aldéhydes halogénés.

Le comportement polarographique des acides α-halogénés dépend essentiellement de la facilité de recombinaison de la forme anionique avec des protons. La vitesse de cette réaction et la constitution des tampons déterminent l'apparition d'une ou de deux ondes et leurs hauteurs relatives dans ce dernier cas.

La réductibilité de l'halogène des aldéhydes mono-substitués étudiés est étroitement liée à l'état d'hydratation de la fonction aldéhyde, les ondes sont des ondes cinétiques. Les acétals correspondants ne donnent pas d'onde polarographique ou présentent une onde très négative. Par contre, les éthanals trihalogénés et le dibromoéthanal donnent des ondes de diffusion pures, la réduction n'est plus liée à la deshydratation du groupe -CHO. Les acétals correspondant à ces aldéhydes donnent des ondes analogues.

Les ordres de classement des facilités de réduction qu'ont permis d'établir ces études s'opposent souvent à ceux établis d'après les facilités de ruptures hétérolytiques.

La polarographie est essentiellement connue comme auxiliaire indispensable de l'analyse quantitative, surtout en chimie minérale, assez souvent en chimie biologique [1]. En chimie organique également, la polarographie s'est considérablement développée ces dernières années. Le nombre de publications en témoigne. On a, en particulier, commencé à étudier systématiquement la polarographie de certaines fonctions. Notre laboratoire a entrepris une pareille étude concernant d'une part la fonction aldéhyde, d'autre part la fonction halogénée. C'est cette dernière seule qui fera l'objet du présent exposé.

On sait que la polarographie fournit un ensemble de renseignements expérimentaux en relation étroite avec les propriétés chimiques des corps soumis à l'électroréduction. La valeur du potentiel de demi-onde $E_{1/2}$ mesure la facilité de réduction. Sa variation en fonction du pH laisse prévoir des changements de type, soit dans la structure d'un corps, soit dans le mécanisme d'une réaction. L'intensité limite du courant polarographique i_L donne des indications sur la diffusion et éventuellement sur des vitesses de réaction. Par son coefficient de température d'une part, par sa variation en fonction de la hauteur de la colonne de mercure d'autre part, ce courant limite permet de distinguer entre une réduction limitée uniquement par la diffusion du composé réductible, et une réaction indirecte, supposant une transformation chimique préalable, dont on a pu, quelquefois, évaluer la vitesse.

L'équation d'Ilkovic ($i = 605\, n\, D^{1/2}\, C\, m^{2/3}\, t^{1/6}$) permet de calculer le nombre d'électrons prenant part à l'électroréduction. Quand les ondes polarographiques peuvent être représentées par l'équation classique de Heyrovsky :

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{i}{i_d - i} \qquad \text{(eq. 1)}$$

et que α est un nombre entier, celui-ci indique aussi le nombre d'électrons mis en jeu, mais, pour les composés organiques en particulier, α est très souvent inférieur à 1. On a voulu employer ce fait comme critère d'irréversibilité de la réaction à l'électrode. En réalité, ce critère nécessite une étude et une discussion approfondies [2, 3]. Il convient de distinguer entre l'irréversibilité polarographique et l'irréversibilité thermodynamique. La valeur de α concerne le processus global.

I. Généralités sur les dérivés halogénés.

D'intéressants problèmes se posent pour les dérivés halogénés organiques. La facilité de rupture de la liaison carbone-halogène dépend du mécanisme de réaction. Il est relativement aisé de comparer ces facilités dans certaines réactions hétérolytiques, par substitution nucléophile, grâce à des études cinétiques, par exemple, au moyen des vitesses d'hydrolyse [4, 5, 6]. Les ruptures homolytiques sont plus difficiles à soumettre à des investigations systématiques. Or, c'est à ce type que s'apparente la réduction d'un halogène, même l'électroréduction polarographique. La polarographie classera donc les différents radicaux liés à l'halogène d'une façon qui peut éventuellement s'opposer à celle que fournit la substitution nucléophile.

Les dérivés halogénés simples ne sont pas réductibles dans le domaine des potentiels habituellement explorés, défini par l'emploi du chlorure de lithium comme électrolyte de fond. Cependant V. Stackel-

BERG a montré [7] qu'aux potentiels les plus négatifs, étudiables avec des sels d'ammonium quaternaire comme sel de fond, la réduction devient observable. Par contre, il est souvent facile de constater la réduction d'un halogène influencé par une fonction voisine.

Trois groupes de dérivés de ce type ont jusqu'ici retenu notre attention. Ce sont ceux où l'halogène est placé en position α par rapport à une double liaison. Il s'agit donc d'abord des acides α-halogénés, puis des aldéhydes et éventuellement des cétones α halogénées, enfin des halogénures allyliques. Ce dernier groupe ne nous a encore donné que des résultats préliminaires, dont nous ne ferons pas état dans la présente communication.

Dès maintenant, nous avons réuni des données précises concernant différents acides :

bromacétique [8]
α et β -bromopropioniques [9]
α bromo-isobutyrique

et différents aldéhydes :

bromacétiques [10, 11]
chloracétiques [11]
α chlorobutyrique.

Toutes ces réductions peuvent être classées parmi les réductions « irréversibles », α ayant une valeur comprise entre 0,1 et 0,5. L'équation d'ILKOVIC nous indique, pour les acides aussi bien que pour les aldéhydes, que l'électroréduction nécessite deux électrons suivant le schéma,



$$R - X + 2\,e^- \rightarrow R^- + X^-$$

le groupe R^- réagissant ensuite avec H^+ ou H_2O, suivant le milieu.

Le courant limite est proportionnel à la concentration. Ainsi la méthode polarographique est utilisable pour des dosages. Nous avons pu nous en servir pour mesurer la vitesse d'hydrolyse de l'éthanal α-bromé [13, 14] et de l' α-chlorobutanal.

II. Etude de l'onde polarographique.

1) *Onde des acides halogénés.* — L'onde polarographique correspondant à la réduction de l'halogène est observable dans tout le domaine des pH exploré, situé entre 1 et 12 environ. Le potentiel de demi-onde $E_{1/2}$ devient plus négatif lorsque le pH augmente. Cette variation de $E_{1/2}$ est régulière et assez faible dans le cas des aldéhydes. Elle est au contraire très importante dans les acides et localisée dans un domaine intermédiaire de pH. La valeur de $E_{1/2}$ est en effet stable dans le domaine des fortes acidités (pH $<$ pK) et aussi dans la région basique (pH $>$ 7), mais en milieu faiblement acide (pK $<$ pH $<$ 7), elle varie linéairement en première approximation (voir fig. 1, tableau I). D'ailleurs, dans ce dernier domaine, la notion de $E_{1/2}$ perd un peu son sens par suite de

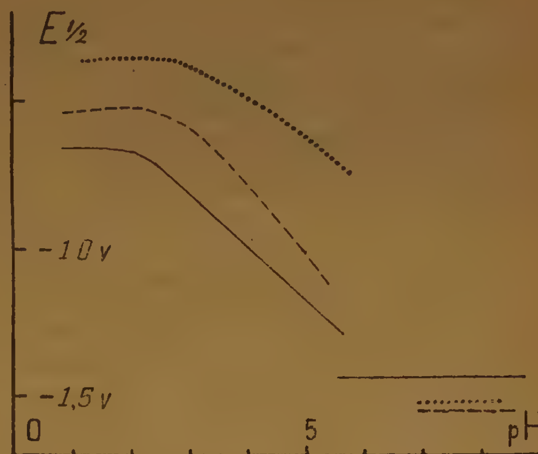


Fig. 1.

$E_{1/2}$ en fonction du pH.
(par rapport à l'électrode de calomel saturé). t = 0°
——————— ac. bromacétique
— — — — ac. α-bromopropionique
●●●●●●● ac. α-bromoisobutyrique.

TABLEAU I

Valeurs de $E_{1/2}$ des acides α-bromés, par rapport à l'électrode de calomel saturé t = 0°

R-Br	pH	E1/2	α
ac. bromacétique	$<$ 3 $>$ 7	— 0,66 v — 1,43	0,33 0,30
ac.α- bromopropionique	$<$ 3 $>$ 7	— 0,53 — 1,55	0,40 0,26
ac.α-bromoisobutyrique	$<$ 3 $>$ 7	— 0,35 — 1,54	0,47 0,15

l'aplatissement progressif des ondes quand le pH augmente. La variation de $E_{1/2}$ en fonction du pH donne une indication caractéristique de l'acide étudié sous la réserve que l'onde est effectivement une courbe en S symétrique suivant l'équation 1. Il n'en n'est pas toujours ainsi.

Nous avons étudié l'allure exacte des courbes dans l'exemple de l'acide α-bromoisobutyrique. Le point d'inflexion et le potentiel de demi-onde coïncident

aux pH voisin de 3. Entre pH 3 et pH 6, le point d'inflexion se trouve avant la mi-hauteur et après elle pour les pH > 6. Ces phénomènes — déplacement de $E_{1/2}$ ou E_i (potentiel d'inflexion) vers les valeurs plus négatives quand le pH croît, et l'aplatissement des ondes — peuvent être expliqués de la manière suivante. L'acide halogéné non dissocié est réduit tel quel. Mais quand le pH dépasse le pK, une grande fraction se trouve sous forme d'anion, également électroréductible, mais qui doit donner son onde propre à des potentiels plus négatifs. Si la recombinaison avec les protons ou des donneurs de protons (constituant non-dissocié du tampon, par exemple) n'existait pas (cas limite où sa vitesse est infiniment lente), on observerait deux ondes, une de l'acide, l'autre de l'anion. Si, par contre, cette recombinaison est très rapide, l'onde est unique. Quand le pH augmente, la concentration de protons diminue, et la recombinaison $RCOO^- + H^+$ s'effectue plus difficilement. Cependant, pour les valeurs de pH 5 à 6, l'onde de l'anion n'apparaît pas, par suite de la réaction $RCOO^- + CH^3COOH \rightarrow RCOOH + CH^3COO^-$. L'importance prépondérante de cette réaction par rapport à la recombinaison avec les protons semble être démontrée par nos expériences avec des solutions « tampons » de concentrations connues et variables en acide acétique non dissocié, la force ionique étant maintenue à environ 0,2 par addition de LiBr.

L'onde d'hydrogène, proportionnelle à la concentration en CH^3COOH et nécessitant *un* électron dans l'électroréduction, apparaît dans la courbe de sel de fond. Or, quand la concentration de l'acide acétique

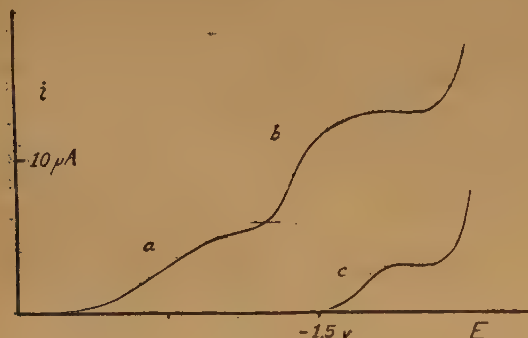


Fig. 2.

Onde de l'acide α-bromoisobutyrique (a), l'onde de l'anion α-bromoisobutyrate (b) et l'onde de l'acide acétique non-dissocié dans la courbe de sel de fond (c), à pH = 5,5 (sel de fond LiBr et CH^3COOLi).

Conc. ac. α-bromoisobutyrique total = 0,0050 n.
Conc. ac. acétique non dissocié = 0,0038 n.
i_a = 5,8 μA ; i_b = 7,6 μA ; i_c = 3,0 μA.

non-dissocié est suffisamment faible, l'acide α-bromoisobutyrique donne deux ondes, dont la hauteur totale reste invariante. En plus — fait important — l'onde d'hydrogène existant dans la courbe de sel de fond disparaît, montrant que tout l'acide acétique non-dissocié est utilisé pour fournir des protons à l'ion α-bromoisobutyrate. D'autre part, la hauteur de l'onde de l'acide α-bromoisobutyrique est environ deux fois celle de l'onde de l'acide acétique au pH correspondant (voir fig. 2). Un proton de l'acide acétique transféré à l'acide α-bromoisobutyrique nécessite l'emploi de deux électrons pour l'électroréduction de ce dernier. Donc nous devrions avoir une onde « cinétique », résultant de la réaction $RCOO^- + CH^3COOH \rightarrow RCOOH + CH^3COO^-$, mais comme celle-ci est très rapide, l'onde se comporte comme une onde de diffusion. Ceci est d'ailleurs confirmé par la proportionnalité de la hauteur de l'onde à la racine carrée de la hauteur de Hg.

2) *Onde des aldéhydes halogénés.* — Dans le cas des aldéhydes polyhalogénés, chloral, bromal et dibromo-éthanal, l'expérience montre que l'onde polarographique obéit aux lois habituelles : le coefficient de température i_L est normal ; i_L est proportionnel à la racine carrée de la hauteur de mercure. C'est donc bien l'halogène de l'hydrate de l'aldéhyde $R\text{-}CH(OH)_2$, dont on connaît la grande stabilité pour les aldéhydes polyhalogénés, qui subit directement la réduction. Nous trouvons une confirmation de ce fait dans la réductibilité de l'halogène des acétals $R\text{-}CH(OC_2H_5)_2$ correspondant à ces aldéhydes, et dont les ondes présentent des caractéristiques très voisines.

Les aldéhydes monohalogénés en C_3 se présentent sous un jour nettement différent. On observe bien une onde polarographique attribuable à l'halogène, mais l'étude de ses paramètres expérimentaux montre que la réduction est subordonnée à une réaction chimique et non simplement à la diffusion du composé vers l'électrode. En effet, le coefficient de température de i_L est très élevé, et l'intensité elle-même est constante quand on fait varier la hauteur de la colonne de mercure. La réaction responsable doit être la libération de l'aldéhyde à partir de son hydrate :



$$R - CH(OH)_2 \rightarrow R - CHO + H_2O$$

Cette réaction régénère le groupement —CHO, à l'existence duquel est liée la réductibilité de l'halogène dans ces corps. L'étude de la facilité relative de cette réaction serait intéressante, cependant les résultats relatifs à la polarographie de l'halogène ne permettent pas de conclure.

L'étude polarographique de la fonction aldéhyde dans ce même groupe a conduit aux résultats suivants : D'après les valeurs relatives de i_L pour une

TABLEAU II

Valeurs de $E_{1/2}$ des aldéhydes α-halogénés étudiés, à 25°, par rapport à l'électrode au calomel saturée en KCl.

	milieu	Onde d'halogène de l'aldéhyde halogéné — mono	di	tri	Onde d'halogène de l'acétal halogéné — mono	di	tri
éthanals chlorés	non tamponné	—1.130 mV	—	1.625	—	—	1.300
	pH env. 5	1.000	—				
	pH env.10	1.170	—	1.600	—	—	1.320
éthanals bromés	non tamponné	485	1.210	1.60*	—	1.250	1.260*
	pH env. 5	360	1.210	1.110*			
	pH env.10	—	1.180	1.400*	1.950	1.260	1.250*
butanal chloré	non tamponné	1.120			—		
	pH env. 5	1.080					
	pH env. 10	1.100			—		

* Cette valeur représente une deuxième onde, la première comparable à celle du dibromé est observable, mais présente un maximum.

même concentration d'aldéhyde, cette réaction se fait avec une facilité décroissante dans l'ordre suivant :



$$CH_2Br\text{-}CHO > CHBr_2\text{-}CHO > CBr_3\text{-}CHO > CH_2Cl\text{-}CHO$$

La valeur absolue de $E_{1/2}$ est abaissée d'une façon importante dans les ondes cinétiques par rapport aux ondes de diffusion. C'est pourquoi il existe un décalage considérable entre les potentiels du bromoéthanal et son acétal, alors que dans le cas du chloral, ce décalage est faible (voir tableau II).

Parmi les aldéhydes homologues, nous avons étudié l'α-chlorobutanal. (La faible solubilité oblige à prendre pour solvant du dioxane à 50 %.) Il ressemble étroitement au chloro-éthanal par la valeur de son potentiel de demi-onde et par l'absence de réduction de son acétal. Mais l'étude du courant limite apporte un élément nouveau. En effet, si on étudie la variation de i_L en fonction de la hauteur de mercure, on constate que les valeurs de i_L sont intermédiaires entre celles d'un courant cinétique et celles d'un courant de diffusion, c'est-à-dire, i_L varie en fonction de H, sans cependant devenir proportionnel à $\sqrt{H}$. Un tel comportement a été signalé par WIESNER [12] pour l'onde d'aldéhyde du fructose. WIESNER a montré que les valeurs de i_L à H variable permettent alors le calcul du « courant de diffusion hypothétique ». Ce calcul est applicable à $i_L = f(H)$ du chlorobutanal. Nous devons en conclure que, contrairement au chloroéthanal, la diffusion n'est pas très rapide par rapport à la vitesse de déshydratation de l'hydrate d'aldéhyde.

III. **Conclusions.**

L'électroréduction de l'halogène est facilitée par une fonction oxygénée en position α. La valeur des potentiels de demi-onde permet de classer ces influences dans l'ordre suivant :



$$—CHO > —COOH > —CH(OC_2H_5)_2 > —CH(OH)_2$$

Il manque encore, dans notre étude, la comparaison avec $—CO(OC_2H_5)$ d'une part, et avec $—CH_2(OC_2H_5)$ d'autre part.

Il ne nous est pas possible de comparer cet ordre avec celui que donnerait la facilité de substitution nucléophile. Quelques données cinétiques existent bien sur des dérivés de ce type [4], mais nous ne possédons pas de séries de mesures suffisamment complètes effectuées dans des conditions comparables.

Il est une confrontation partielle que nous pouvons faire. Elle concerne les acides propioniques bromés en α et en β. Le second présente une vitesse d'hydrolyse plus grande que le premier [4], alors que sa réduction polarographique se place au-delà des potentiels explorés. La réaction nucléophile et l'électroréduction varient donc en sens contraire dans cet exemple.

Ainsi, le voisinage d'un groupe carbonyle libre influe d'une façon décisive sur la réduction polarographique de l'halogène. Il la facilite considérablement. On sait qu'il n'en est pas du tout de même dans les réactions nucléophiles. C'est dans les hydrates d'aldéhydes et les dérivés analogues que les substitutions sont plus faciles que dans les aldéhydes libres, lorsqu'on étudie les aldéhydes α-halogénés ([13]). Bien que cette comparaison résulte d'une observation qualitative et non d'une étude cinétique précise, il semble que nous trouvions ici un deuxième exemple de l'opposition de tendance entre les deux types de réaction.

Une dernière observation concerne les dérivés di- et trihalogénés. Quand on compare, à mécanisme égal, les aldéhydes deux fois et trois fois halogénés, on constate que l'influence réciproque des halogènes géminés s'exerce dans le sens d'une augmentation dans la facilité de réduction, c'est-à-dire, dans le déplacement des potentiels vers les valeurs moins négatives. En effet, le chloral est réductible, alors que le dichloroéthanal ne l'est pas dans le domaine des potentiels accessible aux mesures. En série bromée, l'onde du bromal, dont $E_{1/2}$ figure dans le tableau, est précédée d'une onde moins négative que l'unique onde du dibromoéthanal. On ne peut pas déterminer la valeur de $E_{1/2}$ correspondante, à cause d'un maximum que nous n'avons pas réussi à éliminer par les suppresseurs de maxima habituels. C'est cette première onde du bromal qui devrait être comparée à l'onde du dérivé dibromé. Ainsi nos exemples confirment effectivement une règle énoncée par V. Stackelberg dans le cas des halogénures simples ([7]).

Au total, une étude polarographique complète de la fonction halogénée est susceptible d'apporter un vaste ensemble de données nouvelles sur la facilité de réaction de la liaison carbone-halogène en fonction de la structure de la molécule.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Souchay. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, D97.

(2) H. K. Zimmerman, A. H. Gropp. — *J. Phys. Coll. Chem.* 1950, **54**, 764.

(3) H. Eyring, L. Marker, T. C. Kwoh. — *Ibid.*, 1949, **53**, 1454.

(4) E. Saito. — *Bull. Soc. Chim.*, 1946, **13**, 651 ; 1947, **14**, 465 ; 1948, **15**, 408.

(5) A. Kirrmann et H. Pourrat. — *C. R. Acad. Sci.*, 1949, **228**, 1649.

(6) A. Kirrmann et R. Schmitz. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 429.

(7) V. Stackelberg. — *Z. f. Elektrochem.*, 1949, **53**, 118.

(8) E. Saito. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 1185.

(9) E. Saito. — *Ibid.*, 1948, **15**, 404.

(10) A. Kirrmann et P. Federlin. — *C. R. Acad. Sci.*, 1950, **230**, 1066.

(11) P. Federlin. — *Ibid.*, 1951, **232**, 60.

(12) Wiesner. — *Coll. trav. Chim. tchec.*, 1947, **12**, 64.

(13) A. Kirrmann, P. Chancel, Vignalou et P. Federlin. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 707.

(14) P. Federlin. — *Thèse d'Université*, Strasbourg, 1950.

IONOGENIC REACTIONS INVOLVING BOND BREAKING AT ELECTRODES

by M. G. EVANS and N. S. HUSH.

Department of Physical Chemistry Victoria-University

Manchester 13. (Grande-Bretagne)

§ 1. — INTRODUCTION.

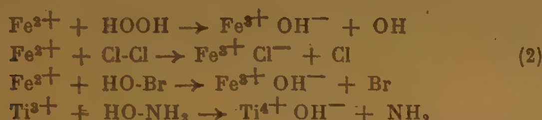
Ionogenic reactions in the gas phase have been extensively studied by the method of the « sodium flame », in which the rate of the reaction



$$Na + Hal\text{-}R \rightarrow Na^{+}\ Hal.^{-} + R \qquad (1)$$

is determined. This work has led to a correlation between the activation energy of the reaction and the strength of the carbon-halogen bond in the R-Hal molecule.

In the last years, inorganic reactions in solution have been studied which show a formal similarity to the above reaction. Examples of these are :



$$\begin{aligned} Fe^{2+} + HOOH &\rightarrow Fe^{3+}\ OH^{-} + OH \\ Fe^{2+} + Cl\text{-}Cl &\rightarrow Fe^{3+}\ Cl^{-} + Cl \\ Fe^{2+} + HO\text{-}Br &\rightarrow Fe^{3+}\ OH^{-} + Br \\ Ti^{3+} + HO\text{-}NH_2 &\rightarrow Ti^{4+}\ OH^{-} + NH_2 \end{aligned} \qquad (2)$$

In each case it has been shown that the reaction proceeds in two successive steps, the first of which is given in (2).

In working with the above systems, however, it has been found difficult to obtain a sufficiently related series of molecules to study the influences of bond dissociation energy on the rate of reaction ; nor has it been possible to vary the oxidation-reduction potential $\mathcal{E}_0$ of the metal ion by sufficiently small amounts to study the effect of changes in this quantity. It was thought possible that electrode reactions of the type



$$E^{-} + A - B \rightarrow EA^{-} + B \qquad (3)$$

might conform to the above schemes and enable the influence of continuous varieties in the effective $\mathcal{E}_0$ — i. e., the electron-availability at the electrode — and a wider range in bond dissociation energy to be studied.

---

§ 2. — KINETICS OF IRREVERSIBLE ELECTRODE REACTIONS INVOLVING BOND-BREAKING.

Let us consider the kinetics of reaction (3) at an electrode. The following steps must be considered (*).

(*a*) diffusion of the molecule A-B into the « reaction-layer » adjacent to the electrode surface ;

(*b*) the actual primary ionogenic reaction in this layer ;

(*c*) the subsequent reactions of the fragments produced in the primary process.

The only secondary reactions which will affect the current flowing across the electrode will be (i) the further reduction of A or B (ii) the diffusion of the products of the primary reaction out of the reaction-layer, (iii) a reverse reaction such as



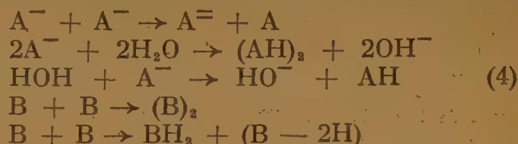
$$A^{-} + E \rightarrow AE^{-}$$

which may be followed by



$$B + A \rightarrow AB.$$

There are many other possible reactions involving the fragments A and B, such as dimerization, disproportionation, and proton-transfer :



$$\begin{aligned} A^{-} + A^{-} &\rightarrow A^{=} + A \\ 2A^{-} + 2H_2O &\rightarrow (AH)_2 + 2OH^{-} \\ HOH + A^{-} &\rightarrow HO^{-} + AH \\ B + B &\rightarrow (B)_2 \\ B + B &\rightarrow BH_2 + (B - 2H) \end{aligned} \qquad (4)$$

In this treatment we will limit ourselves to those systems in which the only secondary reactions which are considered are



$$B + E^{-} \rightarrow B^{-} + E$$

and diffusion of B out of the reaction layer.

Under these conditions we can set up the following rate expressions :



$$AB_B \overset{k_d}{(\rightleftarrows)} AB_O \qquad (5)$$



$$AB_O \overset{k_f}{\rightarrow} A_O^{-} + B_O \qquad (6)$$



$$B_O \overset{k_r}{\rightarrow} B_O^{-} \qquad (7)$$



$$B_O \overset{k_d'}{\rightarrow} B_B \qquad (8)$$

where the subscripts B and O refer the concentration in the bulk of the solution and in the electrode reaction-layer respectively, in moles per cc. The terms k_f and k_r are the reaction rate constants (in sec. $^{-1}$) of the primary and secondary electrode reactions, and k_d and k_d' are the diffusion rate constants AB and B respectively : it is shown below

---

(*) Some calculations of rates of electrode-reactions by similar methods have previously made by EYRING, MARKER and T. C. KWOH (2).

that these latter quantities are related to but are not equal to the specific rate constants for diffusion of the species A and B. The term μ is the thickness of the reaction layer in cm., and will be of the order of molecular dimensions ; for an electrode of unit area, μ defines the volume in which the electrode reactions occur.

Equations 5-8 lead to the rate reactions :

$$\frac{d(AB)_o}{dt} = k_d \{ (AB)_B - (AB)_o \} - k_f (AB)_o \quad (9)$$

$$\frac{d(B)_o}{dt} = k_f (AB)_o - k_r (B)_o \, k_d' (B)_o \quad (10)$$

Assuming a steady state, we have from (9) and (10),

$$(B)_o = \frac{k_f(AB)_o}{(k_r + k_d')} \quad (11)$$

$$k_f (AB)_o = k_d \{ (AB)_B - (AB)_o \} \quad (12)$$

The current i (in amperes) is given by

$$i = AF \{ k_f(AB)_o + k_r(B)_o \} \quad (13)$$

where A is area of the electrode surface in cm², and F is the Faraday. It follows from (11) and (13) that

$$i = AF \, k_f(AB)_o \left\{ 1 + \frac{k_r}{k_r + k_d'} \right\} \quad (14)$$

Where the rate of the secondary electrode process is large compared to k_d', the factor $k_r/k_r + k_d'$ is approximately unity, so that the current will be twice that expected for $k_r = 0$.

From (12) and (14), we have

$$i = AFk_d \{ (AB)_B - (AB)_o \} \left(\frac{k_r}{k_r + k_d'} \right) \quad (15)$$

When the limiting current i_l is obtained, ($(AB)_o \rightarrow 0$), this simplifies to

$$i_l = AF \, k_d(AB)_B \left(1 + \frac{k_r}{k_r + k_d'} \right) \quad (16)$$

We shall assume from this point on, that $k_r \gg k_d'$, so that,

$$\frac{i_l}{AF} = 2k_d \, (AB)_B \quad (16\text{ a})$$

(where $k_r \leq k_d'$, the values of k_r in (16) and (16 a) will of course be different). From (16) and (17), it follows that

$$\ln \frac{i_l - i}{i} = \ln \frac{k_d}{k_f} \quad (17)$$

Equation (17) forms the basis of the kinetic treatment of reactions of type (3).

Another approach to this problem is by way of diffusion theory, i.e. by integration of the Fick equation

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 C \quad (18)$$

under the appropriate initial and boundary conditions. The treatment is greatly simplified by being confined to the case in which the predominant reaction of the fragment B is (7), so that the only effect of the secondary reaction is an increase in the current by a factor of two : it need not therefore be considered in calculating the flux of AB at the electrode surface. As before, we consider diffusion in one dimension only, and the electrode reactions as taking in a reaction layer of thickness μ at the electrode surface, where μ is very small. The problem then reduces to that of linear diffusion of AB to a plane surface of unit area at $x = 0$, the « flow » of AB through the plane at $x = 0$ being $\mu k_f(AB)_o$ moles/cm²/sec., while the concentration of AB at $x \rightarrow \infty$ is $(AB)_B$ the constant bulk concentration, in moles per cc.

At $t = 0$, $(AB)_x$ is constant and equal to $(AB)_B$. For the flux at $x = 0$, we have

$$- D \frac{\partial (AB)}{\partial x} + \mu k_f (AB) = 0 \quad (19)$$

where D is the diffusion coefficient of AB.

The solution of (19) under these conditions is (*)

$$(AB)_{x=o,t} = (AB)_B \, e^{\mu^2 k_f^2 D^{-1} t} \operatorname{erfc} \left(k_f \mu \sqrt{\frac{t}{D}} \right) \quad (20)$$

where $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$

$$= 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-n^2} dn \quad (21)$$

The current is given by

$$i = AFD \left(\frac{\partial (AB)}{\partial x} \right)_{x=o,t} \quad (22)$$

Hence (from (19)),

$$i = AF \mu k_f (AB)_{x=o,t}$$
$$= AF \mu k_f (AB)_B \, e^{\mu^2 k_f^2 D^{-1} t} \operatorname{erfc} \left(k_f \mu \sqrt{\frac{t}{D}} \right) \quad (23)$$

The limiting current i_l may be found from the series expansion of erf(x) ; taking the first two terms and multiplying through, we obtain

$$i = \frac{AF \mu k_f (AB)_B}{\sqrt{\pi}} \left\{ \frac{\sqrt{D}}{\mu k_f \sqrt{t}} - \frac{1}{2 \left(k_f \mu \sqrt{\frac{t}{D}} \right)^3} \right\} \quad (24)$$

(*) The situation is analogous to that of linear heat flow in a semi-infinite solid of constant initial temperature, with radiation at the surface into a medium at zero temperature, c. f. Carslaw, *The Conduction of Heat*, (2nd Ed.) pp. 50 ff.

Although the series for erf(x) is not convergent, all terms except the first in the square brackets in (24) involve inverse powers of k_f.

Since theoretically k_f may be made to approach infinity at $i = i_l$, these terms drop out when the limiting current is attained, and we have simply

$$i_l = AF\,(AB)_B \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \qquad (25)$$

This is the familiar equation (*) for the limiting current at a plane electrode when the electrode reaction is fast $\left((AB)_{x=o,t} = o \text{ for all } t > 0\right)$.

From (20 and (25), it follows that

$$\frac{i_l - i}{i} = \left\{ \frac{\frac{1}{\mu k_f}\sqrt{\frac{D}{\pi t}}}{e^{k_f^2 \mu^2 D^{-1}}\left(1 - \mathrm{erf}\left(k_f \mu \sqrt{\frac{t}{D}}\right)\right)} - 1 \right\} \qquad (26)$$

where k_f is small, $e^{k_f^2\mu^2 D^{-1}t} \approx (1 + k_f^2 \mu D^{-1} t) \approx 1$

and $\mathrm{erf}\left(k_f \mu \sqrt{\frac{t}{D}}\right) \approx 0$.

Thus when k_f is small,

$$\frac{i_l - i}{i} \approx \frac{1}{\mu k_f}\sqrt{\frac{D}{\pi t}}$$

$$\text{or} \quad \ln \frac{i_l - i}{i} = \ln\left(\frac{1}{\mu}\sqrt{\frac{D}{\pi t}}\right) - \ln k_f \qquad (27)$$

§ 3. — COMPARISON OF THE TWO METHODS.

A comparison of (17) with (27) shows that, at least for *small* values of k_f, the kinetic and diffusion theory treatments lead to very similar expressions for $\ln \frac{i_l - i}{i}$, the only difference being that the term k_d employed in the first is replaced by $\frac{i}{\mu}\sqrt{\frac{D}{\pi t}}$ in the second. The difference between the two results is due simply to the fact that in the steady-state approximation, we have assumed that the flux f of AB at x = o is independent of time ; it will thus be given by the Nernst expression

$$f_{(x=o)} = \frac{D(\,(AB)_B - (AB)_o}{\delta} \qquad (28)$$

(*) C. f. Mac Gillavry and Rideal (3).

where δ is the thickness of the diffusion layer, whereas at a plane electrode, at which a steady state of diffusion is not strictly attainable, the flux is

$$f_{(x=o,t)} = \left((AB)_B - (AB)_o\right)\sqrt{\frac{D}{\pi t}} \qquad (29)$$

If eq. (17) is used to examine data obtained at a plane electrode, the value of δ must be obtained from the linear diffusion equation. But δ is equal to $\sqrt{D\pi t}$, so that the two results are identical. Since this is so, it follows that, for small values of k_f, little error is introduced by assuming a steady state of diffusion.

The significance of k_d in the current equation is brought out by the absolute reaction-rate theory of diffusion (4). According to this treatment,

$$D = \lambda^2 k^1 \qquad (30)$$

$$\text{where } k' = \frac{kT}{\eta}\, e^{\Delta S_d^{\ddagger}/R}\, e^{-\Delta H_d^{\ddagger}/RT} \qquad (31)$$

In eq. (30), λ is the mean free path of a diffusing particle, and where the particle is larger thant he solvent molecule, this is a characteristic of the solvent ($\lambda \approx 10$ Å for water). The specific rate contant for diffusion is k' ; since $\Delta S_d^{\ddagger}$ is small for diffusion in ordinary solvents, the temperature-independent factor of k' is approximately $\frac{kT}{h}$. Thus

$$k_d = \frac{D}{\delta\mu} = \left(\frac{\lambda^2}{\delta\mu}\right) k'$$
$$= \frac{\lambda^2}{\delta\mu}\frac{kT}{h}\, e^{-\Delta H_d^{\ddagger}/RT}\ \mathrm{sec.}^{-1} \qquad (32)$$

The presence of the factor $(\lambda^2/\delta\mu)$ in the expression for k_d indicates that a molecule in the bulk of the solution, before reaching the reaction-layer, must traverse the hypothetical diffusion-layer δ, and in order to do this must make approcimately $\frac{(\delta\mu)}{\lambda^2}$ « jumps » from one equilibrium position to another. The number of jumps necessary to make a complete traverse is of the order of 10^5.

In assuming a « reaction-layer » μ, we are postulating that the substrate decomposes unimolecularly in a volume defined by μ and the area of the electrode. In this case the temperature-independent factor of the electrode reaction rate constant will be of the order of a vibration frequency, i.e., of the order of $\frac{kT}{h}$. Similar derivations of rate equations for the processes we are considering may however be carried

out without assuming a reaction-layer of this sort : in this case, the temperature-independent factor of the electrode rate constant will be related to a collision number Z, the number of molecules reaching unit area of the electrode surface ($x = o$) per second. Assuming the gas-phase value, Z is given according to elementary kinetic theory by

$$Z = CN_o\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$$

where C is the concentration of substrate at $x = o$ in moles/cc, and m is the mass of one molecule. In this case, the flux at $x = o$ is given by

$$-D\frac{\partial(AB)}{\partial x} + k'_f(AB) = o \qquad (19\ a)$$

where k'_f differs from k_f in the frequency factor term. Since (from (19) and 19 a)) k'_f must equal μk_f it follows that

$$\mu A \approx \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$$

where A is the frequency factor of k_f. On the assumptions we have made, both therms are indeed of the same order of magnitude ($\approx 10^4$).

In the subsequent discussion of this paper, we shall be concerned primarily with variations in activation energy and the nature of the temperature-independent factor will not be forther analysed. However, where reference is made to this term, we shall continue for simplicity to use the concept of a « reaction-layer ».

The data with which we shall compare the theory developed here refer to reduction at a polarised dropping mercury electrode. It may at first sight seem that application of the theory to this electrode, where conditions approach more nearly to (non-steady) symmetrical spherical diffusion than to linear diffusion or to a steady state, involves a large extrapolation. This is in fact not so, for the equation the flux at the dropping electrode is

$$f_{(x=o),t} = \sqrt{\frac{7}{3}}\sqrt{\frac{D}{\eta}} \times C \qquad (33)$$

and this differs only by the small numerical factor $\sqrt{\frac{7}{3}}$ from that for linear diffusion (5). It is for this reason that the usual current/potential equations for fast reversible reactions at this electrode, which are derived on the assumption of a linear concentration gradient, are reasonably exact.

At the dropping mercury electrode, the most easily measurable value of t is the life-time of a drop, $t_{max.}$; on the other hand the current that is usually recorded is the mean current flowing during the period $t_o \rightarrow t_{max}$. Under these conditions, the mean value of the flux ($\bar{f}$) should strictly be employed in calculating k_d according to the first method. This is given by

$$\bar{f} = \frac{1}{t_{max}}\int_o^{t_{max}} f\,dt = 3.06\sqrt{\frac{D}{\pi t_{max}}} \times C \quad (34)$$

The most important fact that is revealed by comparison of the two methods of deducing the current equations is that at least for small values of k_f, the useful steady-state assumption that $\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_{x=o} = o$, which is not made in the complete diffusion treatment, does not lead to appreciable error. The effects of larger values of k_f are discussed below (§ 4).

§ 4. — THE INFLUENCE OF APPLIED POTENTIAL ON k_f.

We are treating the process occuringr in the electrode « reaction-layer » as



$$E^-, A - B \rightarrow EA^-, B$$

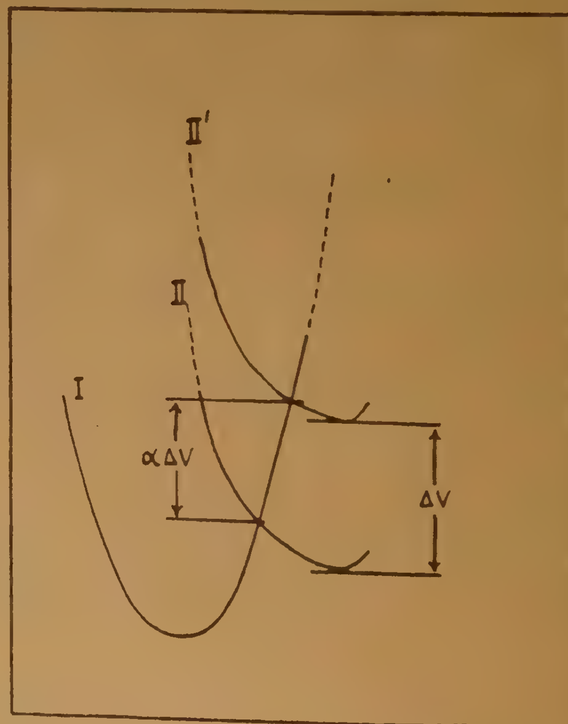


Fig. 1.

Distance A ··· E

that is, as one formally similar to the sodium flame reaction. Let us consider the changes in potential energy as the centre A moves between the two fixed centres E and B. These changes are shown diagrammatically in fig. 1.

Curve (1) represents the change in potential energy as the bond A-B is stretched and finally broken, the dotted portion representing the increase in energy which occurs as the centre A is compressed up against the electrode surface E^-.

Curve (a) represents the mirror image energy of the ion A^- in the neighbourhood of the electrode E and the dotted portion of this curve, the repulsion energy between A^- and B, with which it cannot form a bond. Other terms which will be included in these energy curves will be the solvation of the molecule A-B, any specific adsorbaibilty of A-B or A^- onto the electrode surface and any influence of solvation of the ion or the electrode.

The main feature, however, that is relevant to this part of the argument is that ionogenic reactions at the electrode might be accompanied by an activation energy and that this activation energy will be influenced by a change in the heat of reaction in the same way as already discussed for the sodium flame reaction, viz :

$$-\Delta E_{Act} = \alpha\,\Delta Q \qquad (35)$$
$$(o < \alpha < 1)$$

We can express the heat of reaction, Q, as

$$Q = -D(A-B) + D(A\cdots A^-)\,\Phi_E + \varepsilon^A + \Sigma S \qquad (36)$$

in which D (A — B) is the bond dissociation energy of the molecule A — B

$D(E \cdots A^-)$ is the binding energy of the ion A^- to the electrode surface

Φ_E is the effective work function of the electrode

ε_A is the electron effinity of the atom or group A and ΣS includes solvation energies of A — B, A^- et B, and adsorption energy of AB. The term in Q which is dependent upon the potential (*) is Q_E, where

$$Q_{\varepsilon} = Q_o - nFV \qquad (37)$$

(*) In this simplified treatment, we do not consider the changes in adsorption terms such as $D(E \cdots A^-)$ with variation in potential.

and hence Eq. (36) gives

$$-\Delta E = -nF\alpha\Delta V$$

where V is the applied potential and η is the number of electrons taken up in the reduction of one molecule. Inserting this in Eq. (17), we obtain

$$\frac{i}{i_l - i} = \frac{k_o}{k_d}\, e^{-\alpha nFV/RT}$$

in which k_o is the rate of reaction when the applied potential is zero. This is more usefully written as

$$V = \frac{RT}{n\,\alpha\,F}\ln\frac{k_o}{k_d} + \frac{RT}{n\,\alpha\,F}\ln\frac{i_l - i}{i} \qquad (38)$$

The corresponding expression arising from the diffusion treatment is in full

$$\frac{i_l - i}{i} = \left\{ \frac{\varnothing^{-1}\, e^{\frac{\alpha nFV}{RT}}}{\sqrt{\pi}\, e\varnothing^2 \exp(-2\alpha nFV/RT)\left(1 - \operatorname{erf}(\varnothing\, e^{-\frac{\alpha nFV}{RT}})\right)} - \right\} \qquad (39)$$

(colere $\varnothing = ko\ \mu\ D^{-1/2}\ t^2$)

which reduces to the same form as (38) when k_f is small.

§ 5. — APPLICATION OF EQUATIONS (38) AND (39) TO VARIOUS CASES.

Figure (2) shows the plot of log $(i_e - i/_i)$ against potential for the reduction of H_2O_2, a molecule of the type we are considering, at a dropping mercury electrode (*).

The first point to notice is that this conforms *approximately* to the equation worked out on the basis of kinetics (38) in the region of positive log ie — i/i. The deviations, which become more marked at higher potentials, are in the sense that we would expect in terms of the more exact diffusion treatment. In the results given in table I and fig. 3, the differences in the current/voltage laws of (38) and (39) for a typical set of values of the parameters D, t, μ and $n\alpha$ are shown. The value of $n\alpha$ has been taken for convenience as I, althenst it is usually less than this. This does not materialles affect the results.

(*) It has been found (6) that the logarithmic plots for the reduction waves of organic halides are closely analogous to that of fig. 2.

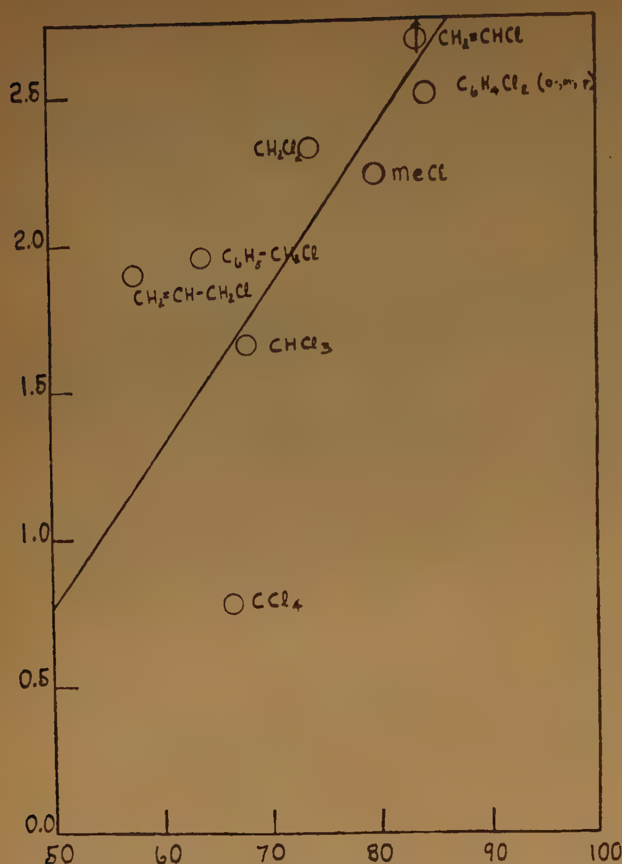


Fig. 2.

Volts (1 division = 100 m.v.)

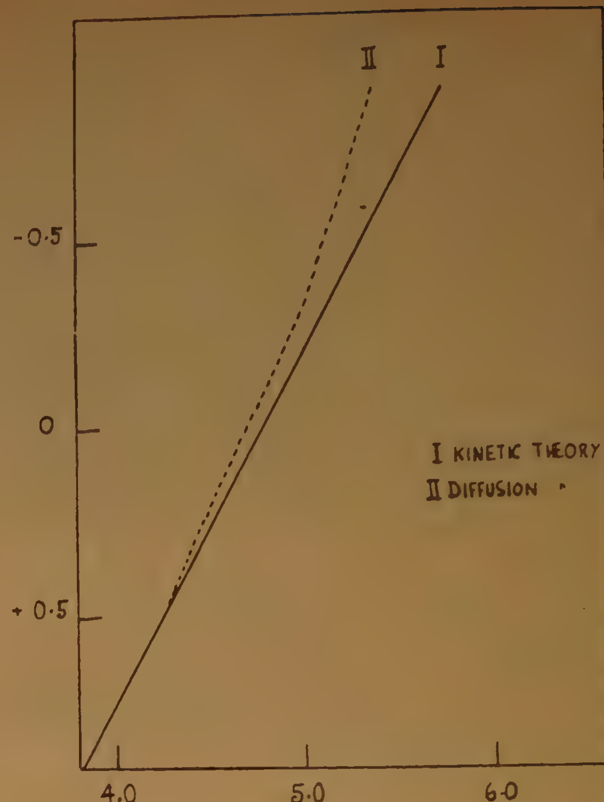


Fig. 3.

LOG k_f

TABLE I

log k_f	Kinetic Theory (Eq. 38)			Diffusion Theory (Eq. 39)			
	i_e-i/i	log $\frac{i_e - i}{i}$	v-v1/2	erf(ψ) *	$e^{\psi 2}$	$\frac{i_e - i}{i}$	log $\frac{i_e - i}{i}$
5.251	0.333	-0.477	-0.029	0.98	7.66	0.18	-0.745
4.774	1.000	0	0	0.57	1.25	0.86	-0.066
4.297	3.000	0.477	0.029	0.21	1.04	2.65	0.423
4.083	5.000	0.691	0.042	0.13	1.01	4.66	0.668
3.774	10.000	1.000	0.059	0.03	1.00	9.30	0.968

* $\psi = \mu k_f D - 1/2\ t\ 1/2$

Comparison of kinetic and diffusion analyses of reduction waves for the set of parameters : D = 3 × 10^{-5} cm² sec^{-1}, t = 3 sec., μ = 3 × 10^{-8} cm., nα = 1.

It is to be noted that these differences are larger in the range of higher potentials and in the region of small k_f the agreement is reasonably good. The curvature of the plot in fig. 3 (concave upwards) in the region of after potentials reproduces the stage of experimental curves for halides (6).

We also notice from the typical data of fig. 2 that while formally the relationship between ln $\frac{ie - i}{i}$ and V is the same as that for a reversible system, there is the important difference that the slope no longer refers to a whole number of electrons but contains a quantity α, which we suppose to arise from the irreversible character of the electrode process in the way described above. In the subsequent treatment of α we will assume as we have in the development of these equations, that the secondary reaction is fast, and that the products of reaction are, in the case of the organic halide,



$$R - X \longrightarrow R + X^-$$
$$R \longrightarrow R \longrightarrow RH + OH^-$$

It has been shown by von Stackelberg and Stracke (7) that this is generally true for halogen compounds, by reduction at controlled potential using large cathodes, and some recent work by Gergeley and Iredale (8) indicates that this is also true of

aromatic iodo-compounds. (It is not, however, universally valid, as is shown by the fact that in reduction of 1 : 2-dibromoethane (7) some ethylene is formed.)

At any particular concentration, the magnitude of the diffusion-controlled current will be determined solely by the velocity of diffusion and the number of electrons involved in the reduction process. It can be shown in a number of cases that the magnitude of the limiting current is consistent with an overall two-electron transfer. This observation means that not only is the secondary reaction under these conditions fast compared with the diffusion step, but is also fast compared with other secondary reactions not involving a transfer of charge, such as dimerization and disproportionation of radicals.

We have confirmed (6) the fact that the limiting current is diffusion-controlled for a number of simple alkyl halides by examining the variation of the current with the mercury pressure ; a linear relationship is found between i_l and $\sqrt{h'}$, where h' is the height of the mercury column corrected for back-pressure, It may be noted that it has been known for some time that this relationship holds for the reduction of hydrogen peroxide in aqueous solution, the electrode process of which we assume to be



$$E^- + HO - OH \longrightarrow E \ldots OH^- + OH$$
$$E^- + OH \longrightarrow E \ldots OH^-$$

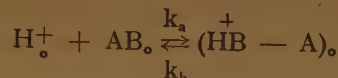
The diffusion coefficient of oxygen calculated from i_l/pressure data for this reaction by Bridcka and Wiesener (9) is in good agreement with that determined directly by Carlson (10).

The i_l/c relationship for organic halides is usually independent of concentration, as is shown by von Stackelberg and Stracke. This is indeed what we would expect on the basis of the treatment we have given.

The hydrogen-ion concentration will affect the form of these curves in the following cases :

(a) If the electrode reaction is one occuring between a species which is sensitive to pH — e.g., this is the case in the reduction of NH_2OH (11), where the reacting species may be either NH_2OH or NH_4OH and in the case of iodoacetic acid (12), where the species are $I\text{-}CH_2COOH$ and $I\text{-}CH_2COO^-$.

Rate equations have been derived for the reduction of the species $\overset{+}{H}B - A$, where, in addition to the reactions already considered, we have the further reactions



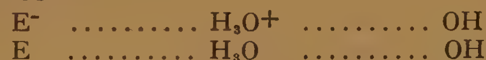
$$H^+_o + AB_o \underset{k_b}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} (\overset{+}{H}B - A)_o$$

where $k_b/k_a = K$, the dissociation constant of $(\overset{+}{H}B - A)$. Where the rate constant for reduction of $(\overset{+}{H}B - A)$ is $k'_f = k'_o e^{-\frac{FV}{RT}}$, it may be shown that

$$V = \frac{RT}{\alpha F} \ln k'_o + \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{(i_e - i)}{i} - \frac{RT}{\alpha F} \ln \left\{ k_d + k_b - \frac{(k_a k_b (H+))}{(k_d' + k^r (H+))} \right\}$$

This relationship should hold out in buffered solutions. The main feature of importance in this type of reaction is that under certain conditions, the limiting current is controlled not by k_a but mainly by k_a.

(b) If the transition state of the electrode process is sensitive to pH. This will formally be indistinguishable kinetically from the case discussed under (a). It is found, for example, that the reduction of HO-OH or of organic hydroperoxides at an electrode is influenced by pH. This would indicate in terms of the present treatment that such molecules as $H_2^+O\text{-}OH$ and $H_2^+O\text{-}OR$ are note reacting species in the range studied, and that configurations of the type



$$E^- \ldots\ldots\ldots\ldots H_3O^+ \ldots\ldots\ldots\ldots OH$$
$$E \ldots\ldots\ldots\ldots H_3O \ldots\ldots\ldots\ldots OH$$

do not play any part in the transition state of reaction.

The relationships discussed here will, at low potentials, lead to a value of α defined by equation (35), and as α has been defined it should, subject to the points made above, be independent of concentration, potential, and hydrogen ion concentration.

§ 6. — INFLUENCE OF VARIATION IN THE MOLECULE.

Let us consider a series of electrode reactions of the type



$$E^- + X - R \rightarrow E \ldots X^- + R$$

in which variations in the molecule R — X are brought about by varying the radical R while keeping the partner X and the bond with X the same. Such a group is given by a series of alkyl halides or a series of R — OH compounds of the

types of hydroperoxides and hydroxylamines. Variation in the nature of R will bring about changes in the bond dissociation energy of the bond R — X. Figure (4) shews in terms of the mechanism we are discussing the influence of a change in the bond dissociation energy of the electrode reaction on the heat and the activation energy of the electrode reaction.

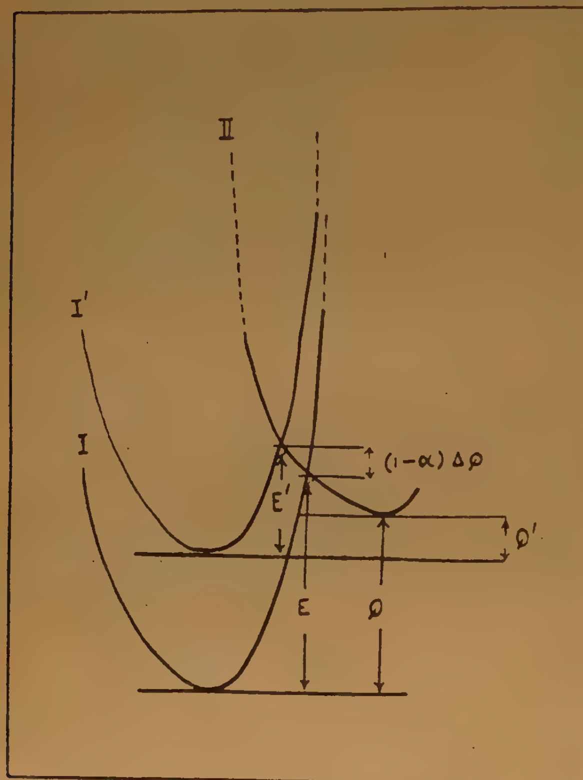


Fig. 4.

Distance A ... E

There will be other, smaller, energy terms, such as changes in the heats of solvation of the R — X molecule and R radical, and changes in the adsorption energy of the R — X molecule on the electrode. The difference between the first two of these terms will be expected to vary only by very small amounts from one species to another for all but the lowest molecular-weight species in a series R_1 — X, R_2 — X, where X remains constant. Differences in adsorption energy may be somewhat larger, but we consider these to be small (*) compared with the changes in bond energy which we will examine.

(*) A theoretical treatment of this point will shortly be put forward.

We have therefore :

$$- \Delta D_{R\cdot X} - X = \Delta Q = \frac{1}{\beta} \Delta E \qquad (40)$$

This change affects the activation energy of the primary step irrespective of the applied potential, i.e.,

$$\frac{1}{\beta} \Delta E = \frac{1}{\beta} RT \Delta \ln k_o \qquad (41)$$

where k_o is as before the velocity constant of the primary step in the absence of applied potential. We can now combine this variation, arising from a change in the bond dissociation energy, with the equation relating the half-wave-potential to the velocity constants of reaction and diffusion. For simplicity, we will consider here only eq. (38). From (38), (40) and (41), we have

$$\Delta \ln k_o/k_d = \frac{-\beta}{RT} \Delta (D_{R\cdot X}) = \frac{\alpha F}{RT} \Delta V_{1/2} \qquad (42)$$

We assume here that $\Delta \ln k_d$ is small. Eq. (42) this gives us

$$\frac{\alpha F}{\beta} \Delta V_{1/2} = - \Delta D_{R\cdot X} \qquad (43)$$

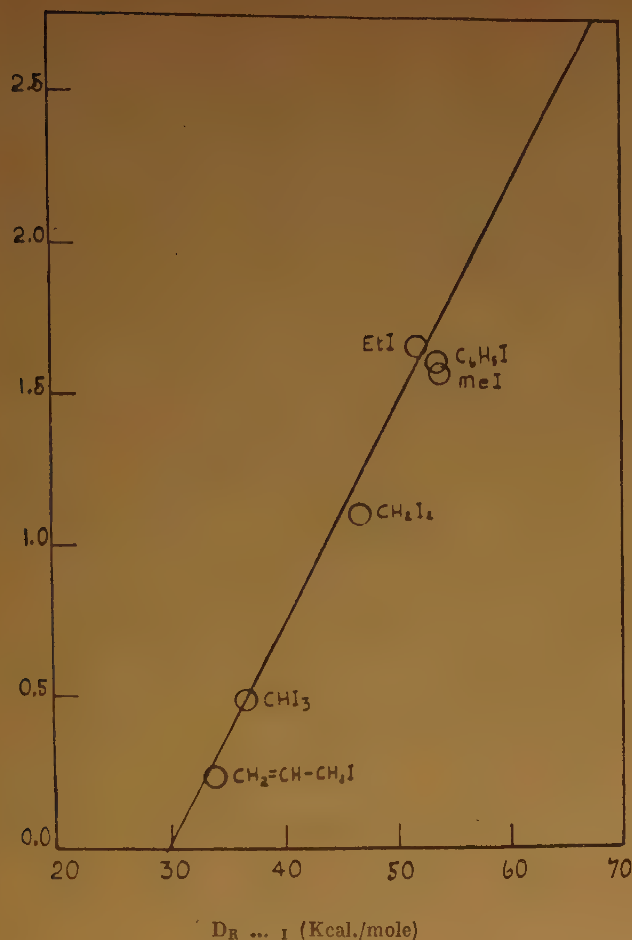
A consideration of the geometry of the curves shown in figures (1) and (4) which will be approximately linear in the neighbourhood of the crossing-points, shows that

$$\beta \simeq 1 - \alpha$$

and hence we can obtain two independent values of α, one from the variation of current with applied potential, and the other from the variation of half wave potential with bond dissosiation energy. It should be made clear however that the above treatment only applies when the terms D(E ... X^-) and ε_X are the same throughout the series of molecules. This will be true if X is kept constant and if the electrode process leads invariably to an X^- ion in the primary step, i.e., so long as the electron-affinity in solution of X is considerably greater than that of R.

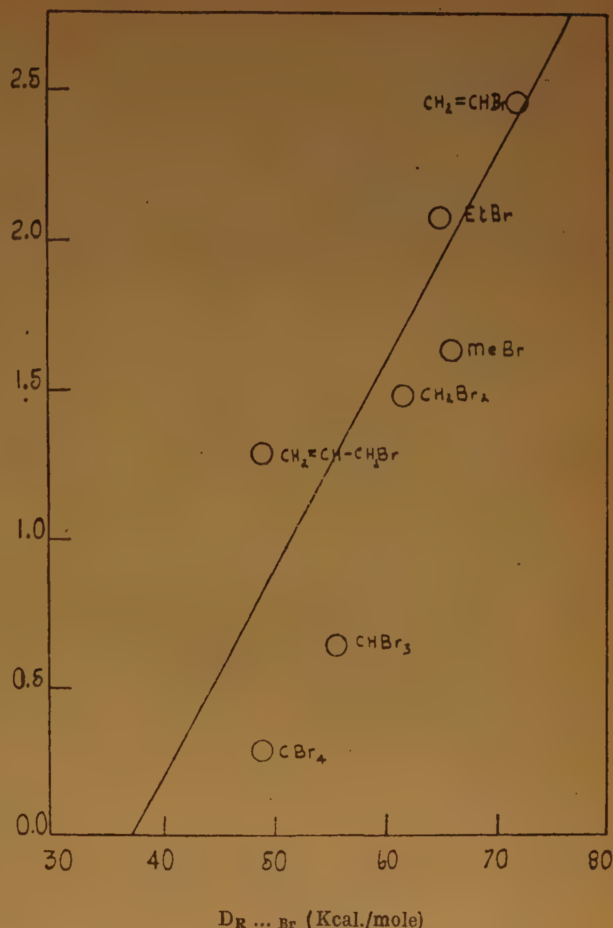
§ 7. — APPLICATION OF EQUATION (43).

The work of von Stackelberg and Stracke (*loc. cit.*) provides us with sufficient data to make a reasonably extensive application of Eq. (43) in the case of halogen compounds. The half-wave potentials recorded by these authors refer to reduction in 75 % dioxane solution at 25° C, with tetraethylammonium bromide as supporting electrolyte ; the reference electrode is the saturated calomel half-cell.



$D_{R...I}$ (Kcal./mole)

Fig. 5.



$D_{R...Br}$ (Kcal./mole)

Fig. 6.

Although it would be possible to apply the correction for variation in k_d to these results, wes hall not do so here, for the effect is small (a tenfold variation in k_d causes a shift in V 1/2 of ≤ 0.1 v) and corrections for hydrolysis may in some cases be more important.

The application of Eq. (43) to halogen compounds is shown in figures (5)-(7). We have included here all compounds for which the half-wave potential is known and the bond dissociation energy is either known or can be estimated within reasonable limits. The bond energy data used in constructing figures (5)-(7) were obtained from the recent collections of Roberts and Skinner (13) and Szwarc (14). In some cases (particularly those of polyhalogen compounds) we have estimated $D_{R..X}$ by extrapolating from general gradations in the series, and the figures given here should be of the right order of magnitude.

It is immediately apparent from figs. (5)-(7) that the relationship we are postulatingbet ween $D_{R...X}$ and V 1/2 is approximately followed. With increase of $D_{R...X}$, there is an increase in V 1/2, and the mean rate of increase yields a value of $\alpha \approx 0.38$ which is approcimately the same for each series of halogens. The value of $\alpha \approx 0.38$ as deduced from these curves corresponds to a mean value of the slope dv/d log (i_e — i) of ≈ 0.16 for an individual curve, and this is of the order of magnitude of the vlaues experimentally found.

In fig. (8) we show the analogous relationship R-OH compounds. The value of V 1/2 for H_2O_2 is that of Kolthoff and Miller (15), and that for NH_2OH, of Evans, Higginson and Sutton (11); the values for the hydroperoxides are mean values of Stern and Polak (16), corrected to the same value for H_2O_2. The value of $D_{HO...HO}$ is well-established; that of $D_{NH_2...OH}$ has been obtained from the heat of formation of NH_2OH(g), and the heats of formation of NH_2 (g) and OH(g). We have assumed the heat of solution of NH_2OH(g) to be ~7.0 kcal., this value being based on an estimate of the heat of vaporization of NH_2OH(g) : this yields

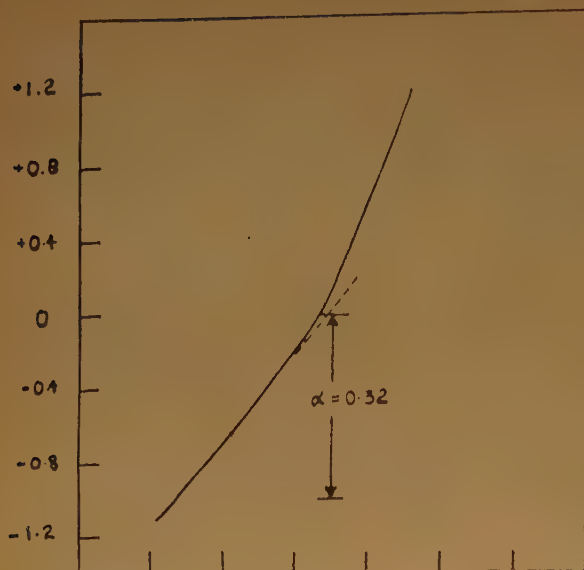


Fig. 7.

$D_{R...Cl}$ (Kcal./mole)

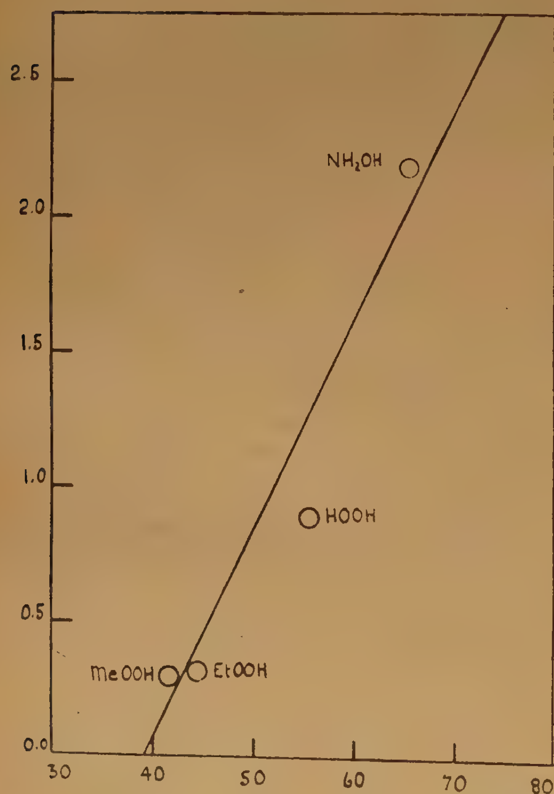


Fig. 7.

$D_{R...OH}$ (Kcal./mole)

$D_{NH_2...OH} = 66$ kcal. (*). The values $D_{CH_3O...OH} \sim 42$ kcal. and $D_{C_2H_5O...OH} \sim 45$ kcal. are more approximate, and are estimated from trends in D for HOOH, EtOOEt, PrOOPr and BuOOBu. (cf. SZWARC (14)).

It is seen from fig. (8) that the relationship between $D_{R...OH}$ and $V\frac{1}{2}$ holds fairly well for this group of compounds also. The value of α deduced from this curve is $\gtrsim$ 0.35. This corresponds to a value of $dV/_d \ln (i_{i_e} - i) \gtrsim$ of = 0.17, which is again of the order of magnitude of that found experimentally for HOOH and the hydroperoxides. It is also to be noticed that the value of α is very similar to that found for the halogen compounds.

While thee results are encouraging, we musts take account of the fact that in the case of R-X compounds, there appear to be some systematic deviations, indicating that other factors than change in bond energy affect the energy of activation as we move fro mone compound to another. These are most marked in the polyhalogen compounds : if the line in figs. (5)-(7) were drawn through the points for alkyl and alkenyl compounds alone, it would be seen that compounds CH_2X_2, CHX_3 and CX_4 would tend to lie progressively further off the curve, in the sense that the most highly substituted compound reduces with a lower activation energy than would be predicted from the simple application of eq. (43). This effect is most marked with the chlorides and less so with the bromides. This increase in reactivity of the polyhalogenated compounds over and above that to be expected from the decrease in bond energy is also shown in the sodium flame reactions.

In order to reveal whether this effects is a characteristics of the molecular of the electrode process we have investigated the relation between the activation energies of the electrode reaction and of the gas-phase « sodium flame » reaction of the same halide. Comparable data are obtainable only for chlorides and bromides, and the relationships are shown in figs. (9) and (10). The set of self-consistent values of E_{Act} (Na) has been selected by E. WARHURST (*).

The correlation between E_{Act} and $V\frac{1}{2}$ is very striking, and is especially for the bromides (**), for

(*) An approximate value for $D_{NH_2...OH}$ may be obtained from D_{N-N} and D_{O-O} in hydrazine and hydrogen peroxide respectively. The mean of these is 58 kcal., and the extra stability due to ionic-covalent resonance is calculated from the O-N electronegativity difference by PAULING's rule as 5.8 kcal. This yields $D_{NH_2...OH} \approx 64$ kcal., in good agreement with the value proposed above.

(*) Private communication. c. f. WARHURST (17), HARTEL, MEER and POLANYI (18), EVANS ans WALKER (19), HARESNAPE, STEVELS and WARHURST (20).

(**) We have assumed that E_{Act} for p — Br_2 -benzene is the same as that for p-ClBr benzene.

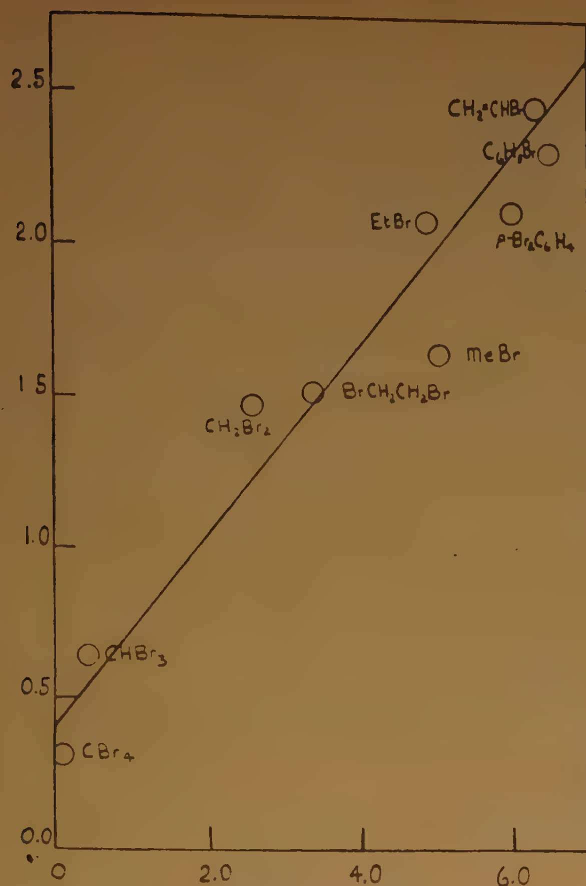


Fig. 9.
$E_{Act.}$(Na) (Kcal./mole)

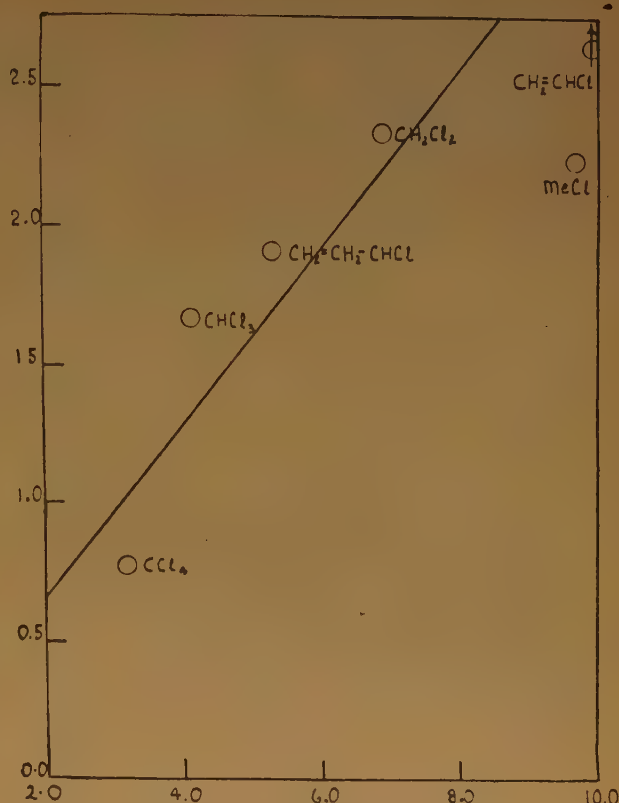


Fig. 10.
$E_{Act.}$(Na) (kcal./mole)

which the potential data are also probably more accurate. It is seen that the *same* linear relationship holds well for both mono- and poly-halogen substituted compounds, and we deduce from this that the factors conferring extra stability on the transition state of reaction in the « sodium flame » in electrodes for polyhalogenated compounds also operate. Such an effect is in fact well-known for the former reaction (***). When the reacting halide contains only onehalogen atom, resonance in the transition state between structures such as



$$R...X^{-}...Na^{+}$$

and



$$R...X...Na$$

will be approximately the same in different halides. When, however, the halide contains negative groups of large electron affinity, such as halogens, a number of structures of the type



$$\overset{-}{X}H_2C\ ...X...Na^{+}$$

appear in the transition state of reaction, increasing its stability, with the result that the activation energy is lowered (*). This effect is not dependent on α, and its importance will increase with the number of halogens in the molecule, at least up to three. The fact that a similar effect operates also in the corresponding electrode reaction is an indication of the very close connection between the mechanisms of the two reactions.

A further interesting point is raised by the magnitude of $\Delta V_{1/2}/\Delta E_{Act}$ in figs. (9) and (10). From eq. (43), we have

$$\Delta Q = \frac{\alpha_\varepsilon}{\beta_\varepsilon} F \Delta V_{1/2} \approx \frac{\alpha_\varepsilon F}{1-\alpha_\varepsilon} \Delta V_{1/2}$$

where α_ε is the value of α for the electrode reaction. For the « dosium-flame » reaction, we have

$$\Delta Q = \frac{\Delta E_{Act}}{\alpha_N}$$

*(**) C. f. Warhurst (17).

(*) Evans and Polanyi (21).

where α_N is the corresponding value of α for this reaction.

Hence

$$\frac{\Delta V_{1/2}}{\Delta E_{Act}} = \frac{(1-\alpha_\varepsilon)}{\alpha_\varepsilon \alpha_N F} \quad (44)$$

From figs. (5)-(8), $\alpha_\varepsilon \approx 0.38$, and $\frac{1-\alpha_\varepsilon}{\alpha_\varepsilon} \approx 1.64$.

A mean value of α_N is ~ 0.25, so that the expected value of $\Delta V_{1/2}/\Delta E_{Act}$ is 0.29. The slope is actually ~ 0.30 for both curves (figs. 9 and 10), in good agreement with the calculated value, although the latter is approximate only.

§ 8. — REACTIVITIES OF RADICALS.

We have so far assumed that in the cases we have considered the predominant secondary reaction of the R radical produced in the primary step will be reduction according to



$$E^- + R \xrightarrow{k_r} E\ldots R^-$$

This is not, however, necessarily so. In the case that the bond R — X is weak, and the stabilization energy of the radical R is high, it is possible that the reaction



$$E^- + R - I \longrightarrow R + \bar{x} \ldots E$$

takes place at a potential such that reduction od the radical does not occur. Under these conditions, the predominant reaction of the potential of the primary reaction will be either dimerization or disproportionation, which will produce, in most cases, non-reducible species. The reduction will involve only the transfer of one electron, and will therefore be half the height expected for the more usual case in which kr is fast. As the potential is increased, however, the activation energy necessary for reduction of R will be diminished, while that for the alternative reactions will stay constant, and a point will be reached at which kr will be as large as and will finally surpass the rates of disproportionation and dimerization. A second wave will then appear, corresponding to reduction of R to R , the value of V 1/2 of which is determined by the relative magnitudes of kr and the rates of dimerization, etc. The steady-state equations for this type of process are readily obtainable. There is some evidence in favour of this mechanism in at least one case, and this if confirmed should lead to an important contribution to our knowledge of radical reactivity, as well as of the mechanism of halide reduction.

REFERENCES

1. J. H. Baxendale. — *Far Soc. Discussion on Electrode processus.* Hargraw Thesis, University Leeds, 1950.
2. Eyring, Marker and T. C. Kwoh. — *J. Phys. Chem.*, **53**, 1453 (1949).
3. Mac Gillavry and Rideal. — *Rec. Trav. Chim.*, **56**, 1013 (1937).
4. Eyring. — *J. Chem. Phys.*, **4**, 283 (1936).
5. Ilkowic. — *Coll. Czech Chem. Commun.*, **6**, 498 (1934).
6. M. G. Evans, Hush and Oldham (unpublished work).
7. Von Stackelberg and Stracke. — *Z. Elektrochem.*, **53**, 118 (1949).
8. Gergely and Iredale. — *J. Chem. Soc.*, Jan. (1951).
9. Bridcka and Wiesener. — *Coll. Czech Chem. Commun.*, **12**, 39 (1947).
10. Carlson. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **33**, 1027 (1911).
11. M. G. Evans, Higginson and Sutton (unpublished work).
12. Bridcka. — *J. Gen. Physiol.*, **19**, 843 (1936).
13. Roberts and Skinner. — *Trans. Faraday Soc*, **45**, 339 (1949).
14. Szwarc. — *Chem. Reviews*, **47**, 76 (1950).
15. Kolthoff and Miller. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 1013 (1941).
16. Stern and Polak. — *Acta Physiochim. U. R. S. S.*, **11**, 797 (1939).
17. Warhurst. — *Quarterly Reviews*, vol. V, n° **1** (1951).
18. Hartel, Meer and Polanyi. — *Z. Physikal Chem.*, **B. 29**, 139 (1932).
19. A. G. Evans and Walker. — *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 384 (1944).
20. Haresnape, Stevels and Warhurst. — *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 465 (1940).
21. M. G. Evans and Polanyi. — *Nature*, **148**, 436 (1941).

DISCUSSION

Dr. Parsons. — I should like to ask Professor Evans whether it would be possible to measure the velocity of the electrode reactions he has been discussing under conditions such that the rate of the diffusion reaction is large compared with that of the electrode reaction proper. It would suggest that the measurement of the rate of the electrode reaction alone would lead to some simplification and clarification of the results.

Secondly I should like to ask Professor Evans if he has any information about the entropy of activation in these reactions.

Professeur Piontelli. — Je crois que tous les électrochimistes ont toujours souhaité voir réalisées des contributions fondamentales comme celle que M. Evans vient de nous exposer. Dans nos études sur les phénomènes de polarisation des métaux (voir A_4 dans la bibliographie de mon exposé à ce colloque), j'ai beaucoup insisté sur la nécessité de prendre, comme base de toute interprétation des phénomènes de surtension, justement la nature des liaisons à rompre et à établir dans la réaction. D'autre part je dois manifester une certaine réserve sur les possibilités de développement quantitatif de la méthode des courbes d'énergie potentielle pour l'étude des processus d'électrode. Ceux-ci nous semblent comparables à des réactions entre deux macromolécules avec intervention d'un nombre assez élevé de degrés de liberté.

En outre, avec l'emploi des courbes d'énergie potentielle, nous ne voyons pas clairement entrer en jeu la structure de la double couche, dont l'influence est bien démontrée par l'expérience, ni les facteurs de structure de la surface d'électrode. Cette structure est évidemment une résultante des propriétés des deux phases, mais je ne vois pas clairement comment on peut en tenir compte par la méthode des courbes d'énergie.

Je voudrais encore avoir de M. le Professeur Evans un renseignement à propos de la définition de la grandeur Φ_E (« effective Work function ») qu'il emploie dans son équation (36).

La question est maintenant très débattue entre les électrochimistes, et j'ai consacré à cet argument une partie de ma communication à ce colloque. Il s'agit en particulier d'établir s'il est légitime d'employer dans les théories des processus électrochimiques la grandeur Φ définie pour les systèmes métal/vide.

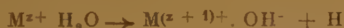
J'aimerais connaître l'avis de M. le Professeur Evans à ce propos.

Professeur Dainton. — As staded in the introduction to the paper, the difficulty in showing the existence of relationships between energies of activation, bond dissociation energies, etc. for electron transfer reactions of the type



$$M^{z+} + AB \rightarrow M^{(z+1)+}.A^- + B$$

is the difficulty of varying the parameters such as the redox potential of $M^{z+}/M^{(z+1)+}$ conple, and DA...B by sufficiently small amounts, that the measured velocity constants are not too widely divergent to be accurately measured. This difficulty is absent from the photochemical reactions in which AB = HOH, referred to in M. James paper. An exemple will make this clear. In changing from ferrous to chromous ions, the redox potential changes by 1.17 volt. The energy of activation of the thermal reaction in which AB = HOOH will be drastically reduced in changing from Fe^{2+} to Cr^{2+}, and the velocity constant at room temperature may therefore be increased about a million fold. In the photochemical reaction



$$M^{z+} H_2O \rightarrow M^{(z+1)+}.OH^- + H$$

the effect of this change is merely to displace the long wave absorption edge of the electron transfer spectrum by 950 Å towards the longer wavelengths.

Dr. Parsons. — Professor Wynne-Jones has criticised the detailed application of the method of describing the sodium flame reaction to electrode processus while this criticism may at present be valid for the reaction discussed by Professor Evans it is less so for the simpler reaction of discharge of hydrogen ions. Recently with Dr. Bockris I have made a through analysis of this reaction (*Trans. Faraday Soc.*, 1951). In particular the effect of variation in the parameters (solvation energy, adsorbtion energy of hydrogen, structure of the double layer, repulsion energy between H and H_2) contribution to the final value of the energy of activation was considered. The most probable values for the energie of activation at mercury and nickel electrodes are 13 and 6 Kcal equiv.$^{-1}$ respectively, the experimental values being 15-19 and 7-10 Kcal equiv.$^{-1}$. It seems probable that the theoretical values are reliable to an accuracy of about $\pm$ 5 Kcal.

In connection with Professor Piontelli remarks on the difficulty of allowing for the image forces in the double layer I would like to say that in the calculations referred to above we have obtained the values for the energy levels of the initial and final states of the reaction by two methods one of which is similar to that used by Professor Evans, the other makes use of the assumption that the electrode solution potential difference may be divided into two parts analogous to the ψ and χ potentials for a metal/vacum interface. The two methods are in reasonable agreement. The contribution of the image force on the hydrogen ion in the Helmholtz layer is found to be insignificant.

Dr. Hillson. — A possibile explanation for the scatter of the experimental points about the theoretical line may lie in the different energies of adsorption of the reacting molecules on the electrode. In order to react, these molecules must reach the surface of a negatively charged mercury electrode which is already covered with adsorbed tetraethyl ammonium ions. The ease with which this approach can be made will depend on the energy of adsorption of the molecules. The differences in the energies of physical adosrption would probably be of the order of 0,5-1 k-cal/g mol which is the order of the scatler of the points in figs 9 and 10 although, as Prof. Wynne-Jones pointed out, this scatler involves differences in the rate of the reaction which lie outside the experimental errors of the experiments.

Dr. Federlin. — Prof. Wynne-Jones has made a remark on the lack of agreement when you are plotting half-wave potentials versus bond energies. He attributed the deviations mainly to errors in the determinations of the energies. But I think we also must consider the errors concerning the half wave potentials. In fig. 6 You use values of E 1/2 of V. Stackelberg, measurements there ware made always in identical conditions. But the values of fig. 7, are those of three different authors, the conditions were certainly not exactly the same and I think we must remember that E 1/2 is very sensitive to little variatións of the composition of the ground electrolyte.

POLAROGRAPHIE DES OXIMES

par P. SOUCHAY et S. SER
Laboratoire d'Enseignement Pratique de Chimie
Faculté des Sciences de Paris

RÉSUMÉ

Etude du mécanisme de réductions polarographiques de diverses oximes, à différents pH.

1 — Oximes simples.
2 — Dioximes.
3 — Oximes comportant, en outre, des groupements $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$ conjugués.

Le mécanisme de réduction est comparé à celui des aldéhydes et cétones correspondantes,

Relations entre constitution et potentiels de réductions.

INTRODUCTION

La comparaison des potentiels de réduction des aldéhydes et cétones avec ceux de leurs dérivés fonctionnels ne semble pas avoir été faite de façon systématique. Cependant Lupton et Lynch [1] ont constaté que les potentiels de réduction étaient bien moins élevés (en valeur négative) dans les solutions de base à l'hydrazine (milieu dans lequel il devrait se former des hydrazones), aussi ces auteurs ont-ils proposé de doser les cétones dans ces solutions de base ; le dosage des hormones à fonction cétone, en présence de réactif de Girard, lui-même un dérivé hydrazinique, repose sur le même principe [2].

Dans ce travail nous nous proposons d'étudier le comportement polarographique des diverses mono et dioximes.

Les polarogrammes ont été réalisés généralement en solution 10^{-3} M. de la substance réductible. Lorsque la solubilité le permettait, on opérait dans l'alcool à 10 %, sinon dans l'alcool à 20 %, le reste du solvant (90 ou 80 %) étant constitué par des tampons universels de Prideaux-Ward (les pH supérieurs à 12 étaient réalisés par Na OH, ceux inférieurs à 2 par ClH). Lorsqu'il y avait apparition de maxima (benziloximes) ils étaient supprimés par addition d'une solution de tylose (concentration finale 0,01 %).

Comme les hauteurs des vagues sont proportionnelles au nombre de F mis en jeu, il suffit pour connaître ce nombre, de comparer (à concentration égale) la hauteur de la vague de la substance, et de celle que donne la benzophénone à pH 6,85, et qui fait intervenir 2 F (réduction en benzhydrol) [3] ; la benzophénone fut généralement choisie comme étalon parce qu'elle a un poids moléculaire et une constitution (donc une constante de diffusion) voisins des substances étudiées.

Les potentiels de demi-vague, E $^1/_2$ sont les potentiels pour lesquels la valeur du courant atteint la moitié de celle du palier ; ils sont donnés par rapport à l'électrode au calomel saturée, et l'on se souviendra qu'ils sont négatifs (quoique le signe — n'y figure pas par raison de simplicité).

I. Monoximes simples

1° *Comparaison avec cétones ou aldéhydes.*

a) *Formes des vagues.*

Les aldéhydes et cétones dont nous connaissons les polarogrammes (exemple : acétophénone, benzophénone, benzaldehyde), présentent en général deux vagues distinctes en milieu acide, chacune d'elles mettant en jeu 1 F, la première correspond ainsi à la réduction en pinacol, et la deuxième à la réduction en alcool ; il arrive d'ailleurs, aux fortes acidités, que la deuxième n'apparaisse pas, étant masquée par la décharge de l'hydrogène [3] [4]. Lorsque le pH croît, le potentiel de la première augmente, alors que celui de la deuxième reste à peu près constant ; il s'ensuit que les deux vagues finissent par coïncider en une seule de 2 F, et correspondant à la réduction directe en alcool. Cette vague unique décroît d'ailleurs plus ou moins fortement, à partir d'un certain pH, lorsque le pH s'accroît. Nous l'avons constaté par exemple pour la benzophénone au-dessus de pH 8, pour l'acétophénone au-dessus de 6,5. Pour la benzoïne, qui ne présente qu'une vague unique à tous pH, nous avons constaté, au-dessus de pH 5, ce phénomène qui apparaît clairement sur les polarogrammes obtenus par Santavy [5].

Les figures 1 a, 2 a et 3 illustrent ce comportement. Dans la première, nous apercevons à pH 4,25 les deux vagues de la benzophénone ; aux pH 0 et 2, seule la première apparaît, la deuxième étant masquée par la décharge de l'hydrogène ; aux pH 6,85 et 9,5 n'existe qu'une seule vague de hauteur sensi-

blement égale à la somme des deux autres. Dans la deuxième, nous apercevons à pH 4,25 les deux vagues de la cinnamaldéhyde nettement séparées ; au-dessus elles tendent à se rapprocher ainsi que le montre le polarogramme obtenu à pH 6,75, et finissent par se confondre ; au-dessous elles tendent à s'écarter davantage, mais la deuxième tend à être masquée : ainsi à pH 2,2 on distingue à peine son palier qui disparaît au-dessous de pH 2.

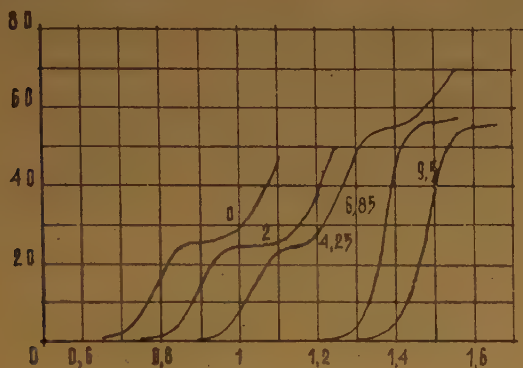


Fig. 1*a*.
Benzophénone dans alcool 20 %.

L'acétophénone se comporte de même, mais comme les potentiels de réduction sont plus élevés que ceux des substances précédentes, la deuxième vague n'apparaît que plus difficilement

Par contre, la réduction des oximes ne donne toujours lieu qu'à une seule vague, dont la hauteur indique l'intervention de 4 F, comme nous l'avons constaté pour les oximes de la benzaldéhyde, benzoïne et cinnamaldéhyde ; ce nombre est un peu inférieur pour les oximes de la benzophénone et acétophénone (valeurs variant légèrement de part et d'autre de 3,5 F suivant le pH).

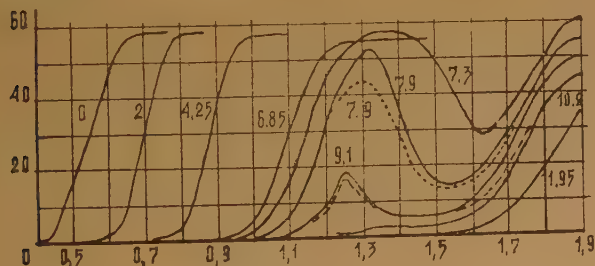


Fig. 1*b*.
Benzophénonoxime dans alcool 20 %.
.... pH 7,9 gélatine 0,008 %.
— — — — pH 9,1 hauteur du réservoir. 2 fois moindre.

Lorsque le pH devient suffisamment élevé, le comportement des oximes *revêt un aspect très particulier* (fig. 1 b) : une fois le palier atteint, ou avant d'avoir atteint le palier normal, l'intensité décroît, passe par un minimum, puis se remet à croître pour atteindre un nouveau palier, souvent masqué par la décharge des ions du mélange tampon. Ce comportement sera examiné en détail.

b) *Mécanisme de réduction*

Rappelons que, lorsque la réduction des aldéhydes et cétones a lieu en deux vagues, la forme de la première correspond à un processus réversible à 1 électron. On sait que dans un tel cas, $E^{3}/_{4} - E^{1}/_{4} = 56^{\,mv}$ (les indices représentant les potentiels pour lesquels les 3/4 ou les 1/4 du courant de diffusion sont atteints) ; c'est ce que l'on constate figures 1 a et 2 a.

Fig. 2*b*.
Cinnamaldoxime dans alcool 10 %.

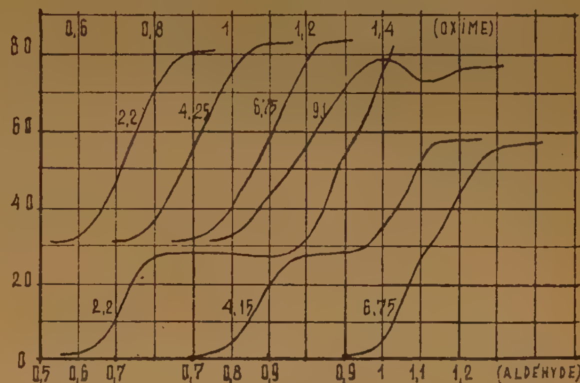
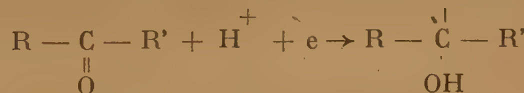
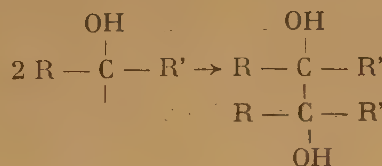


Fig. 2*a*.
Cinnamaldéhyde dans alcool 10 %.

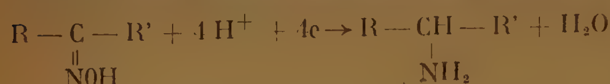
En réalité, la réduction dans son ensemble est irréversible ; elle comporte : 1°) un stade réversible, consistant en la réduction en radical libre.



et c'est celui-ci qui est manifesté sur le polarogramme ; 2°) un stade irréversible : dimérisation du radical libre en pinacol [3] :



Pour les oximes, l'intervention de 4 F dans le processus de réduction, conduit tout logiquement à admettre que le produit de réduction est une amine :



$$R - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - R' + 4H^{+} + 4e \rightarrow R - \underset{\underset{NH_2}{|}}{CH} - R' + H_2O$$

La formation d'amines par réduction électrolytique d'oximes était déjà connue (6) ; celle-ci est souvent accompagnée de la production de substances secondaires moins réduites ; il pourrait en être de même dans la réduction polarographique, ce qui expliquerait que la hauteur des vagues soit parfois un peu inférieure à celle exigée par un processus à 4 F. Nous nous proposons d'élucider ce point par la suite.

La faible pente des polarogrammes exclut, dans tous les cas, toute hypothèse de réversibilité.

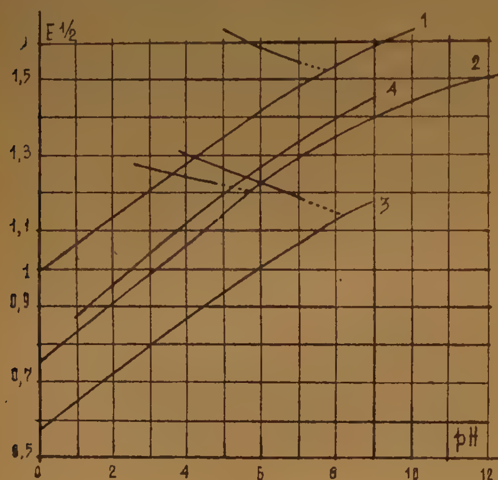


Fig. 3.

E 1/2 en fonction du pH.

1. acétophénone (alcool 10 %) ;
2. benzophénone (alcool 20 %) ;
3. cinnamaldéhyde (alcool 10 %) ;
4. benzoïne (alcool 10 %) ;

2°) *Comportement aux pH élevés*

a) *Exposé du phénomène*

Considérons la figure 1 b où sont représentés les polarogrammes de la benzophénone-oxime à divers pH. Jusqu'à pH 7 environ, les vagues ont une allure normale. Au-dessus, elles semblent se dédoubler. Si nous examinons de façon plus précise le phénomène, nous constatons qu'au-dessus de pH7, le palier ne se maintient pas lorsque le voltage croît (pH 7,3) ; l'intensité décroît, passe par un minimum, puis se remet à croître, amorçant une deuxième vague, dont le palier (souvent masqué par la décharge des ions de la solution de base, parce que son potentiel est très négatif) est presque aussi élevé que celui de la vague précédente.

Aux pH encore plus élevés (7,9 et 9,1) le palier de la première vague est remplacé par un maximum assez aplati, suivi d'un minimum d'intensité, puis de la deuxième vague, avec son palier un peu moins élevé que celui des polarogrammes obtenus en milieu plus acide. La première vague (ou plus exactement le premier maximum) décroît lorsqu'on augmente le pH : à pH 10,2 elle est à peine discernable, et disparaît complètement au-dessus (voir pH 11,95).

Ce comportement fut observé pour la première fois semble-t-il par LANGER (7) sur la benzoïnoxime. Il interprétait le premier accident comme une vague avec maximum, due à la réduction de l'oxime, et la remontée de courant (après le minimum) suivie d'un deuxième palier, comme la vague due à la réduction de l'ion $R - \underset{\underset{N - O^{-}}{\|}}{C} - R'$. Le pH auquel les hauteurs des deux vagues sont égales, correspondrait au pK de l'oxime, ce qui le conduisait à attribuer à celle-ci un pK de 6, manifestement bien inférieur au pK exact qui est très élevé, la benzoïnoxime étant un acide très faible.

En 1948 l'un de nous a signalé un comportement voisin pour les périodates en milieu alcalin (8). En réalité le premier maximum n'est pas un maximum d'adsorption, il constitue plutôt l'ébauche d'un palier (comme le prouve le polarogramme à pH 7,3) dont le courant ne se maintient pas constant lorsque croît le voltage. En effet :

1°) les agents suppresseurs de maximum ne le suppriment pas ou ne le reculent pas comme dans le cas de la cystine étudié en détail par KOLTHOFF et BARNUM (9) ;

2°) les potentiels de demi-vague (c'est-à-dire ici ceux pour lesquels la moitié du courant maximum est atteint) en fonction du pH, se rangent bien dans le prolongement de la courbe représentant E 1/2 en fonction du pH dans la zone de pH (< 7) où la réduction est normale.

L'anomalie apparaît pour de nombreuses autres oximes : acétophénonoxime (aux pH > 6,5), benzaldoxime (pH > 6) ; benzoïnoximes (pH > 4,5). Par contre, elle ne se manifeste pas chez les cinnamaldoximes, chez lesquelles, cependant, au-dessus de pH 7,5, les vagues deviennent défectueuses et les paliers moins élevés (fig. 2*b*). L'isomérie semble avoir peu d'influence, car les deux benzoïnoximes se comportent de la même façon (fig. 4).

b) *Rappel de quelques notions sur les courants de recombinaison*

Lorsque dans un tampon de pH fixé, coexistent des molécules neutres et les ions négatifs correspondants, ces derniers sont les moins aisément réductibles. On doit donc s'attendre à ce que le polarogramme présente deux vagues dont le rapport des hauteurs serait égal au rapport des concentrations des deux formes ; en particulier les deux vagues seraient égales si le pH du tampon est égal au pK de la substance.

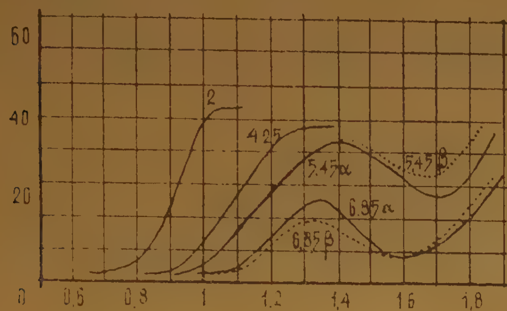


Fig. 4.
Benzoïnoximes (alcool 10 %).

En réalité, il n'en est souvent pas ainsi ; considérons en effet l'équilibre entre acide et ions.



$$AH \rightleftharpoons A^- + H^+$$

La réduction de AH, forme la plus réductible, appauvrit le voisinage de la goutte en cette forme ; par déplacement d'équilibre, les ions A et H+ tendent à se recombiner pour la régénérer. Si cette vitesse de recombinaison est faible, le rapport des vagues de AH et A^- correspondra bien à leur proportion en solution, et le pH pour lequel elles seront égales représentera le pK vrai. Si par contre cette vitesse est très grande, il peut apparaître une vague de AH dans une zone de pH où la proportion de AH est normalement négligeable (par exemple aux pH $>$ pK $+$ 2) : le courant limite, correspondant au palier s'appelle « courant de recombinaison » i_K ; si nous sommes dans une zone où la proportion de AH n'est pas négligeable, la hauteur de vague de AH sera supérieure à la valeur normale, puisqu'à celle-ci se superpose i_K. Ce dernier décroît d'ailleurs lorsque le pH augmente, parce que la concentration en ions H+ (et par suite la vitesse de recombinaison) diminue.

La théorie complète des courants de recombinaison a été donnée par Brdicka, Wiesner, Koutecky (10). Retenons-en les conclusions suivantes : — i_K est pratiquement nul pour les acides de pK $>$ 8 ;

— lorsque le pK est faible, i_K peut, dans un large domaine de pH, acquérir la valeur qu'eût donné l'acide seul (c'est-à-dire un mélange 100 % d'acide + 0 % ions).

Exemple : avec les valeurs admises ordinairement pour les vitesses de recombinaison ($\mu k = 10^6$) (*) un acide de pK = 0 peut encore, à pH 6,5-7 présenter une hauteur de vague égale aux 90 % de la hauteur maxima qu'il peut atteindre.

— Dans la région de pH où i_K est suffisamment faible, il ne dépend pas de la hauteur du réservoir, alors que si c'était un courant de diffusion vrai, il serait proportionnel à la racine carrée de cette hauteur.

Les explications qui viennent d'être données sont valables dans le cas d'une molécule neutre en présence de son ion positif, mais c'est ce dernier qui est le plus réductible, il nous faut donc considérer la vitesse de recombinaison de la molécule et des ions H+ pour reformer les ions positifs.



$$AH_2^+ \rightleftharpoons AH + H^+$$

c) *Interprétation des anomalies présentées aux pH élevés*

A la lumière de ce qui vient d'être exposé précédemment, il semble possible d'expliquer au moins partiellement, le comportement particulier des oximes au-delà d'un certain pH.

Il suffit d'admettre que la substance réduite à l'électrode est l'ion positif ; les oximes étant des bases très faibles, le pK de cet ion (au sens de la théorie de Bronstedt) doit être assez bas (voisin de 0) : il s'en suit que les courants polarographiques, pour les pH $>$ 1, seraient intégralement des courants de recombinaison oxime + ion H+.

Lorsque le pH augmente, il arrivera que la concentration des ions H+ soit insuffisante pour que la recombinaison soit totale (parce que la vitesse de recombinaison proportionnelle à cette concentration décroît). Il s'ensuit que i_K décroît ; dans le cas de la benzophénoxime, par exemple (fig. 1*b*), la décroissance de la vague apparaît au-dessus de pH 7, et le courant de recombinaison a totalement disparu au-dessus de pH 10,2 : bien entendu, la deuxième vague qui s'amorce aux potentiels plus élevés (après le minimum de courant) doit être atttridée à l'oxime moins réductible.

Nous avons vérifié que les vagues n'étaient pas dues à des courants d'adsorption, car l'addition d'agents suppresseurs (gélatine 0,008 %, tylose 0,01 %, camphre en solution saturée) les modifie à

(*) Sur la signification de ces termes, voir les travaux de Brdicka.

peine : on comparera les deux courbes à pH 7,9, figure 1 b, celle en pointillé étant obtenue en présence de gélatine 0,008 % (la tylose et le camphre perturbent encore moins la courbe primitive).

D'autre part, la nature de courant de recombinaison présenté par la première vague, semble bien vérifiée par le fait que la hauteur de vague, lorsqu'elle est faible, ne dépend pas de la hauteur du réservoir [10] : on comparera à cet effet les deux courbes à pH 9,1 (fig. 1 b) la courbe en pointillé étant obtenue avec une hauteur deux fois plus faible que la courbe supérieure. Le même comportement a été observé avec la benzoïnoxime.

Il nous reste à expliquer pourquoi la première vague au lieu de présenter un palier horizontal, est suivie par une forte décroissance de courant ; on peut admettre lorsque le voltage croît, un changement dans la structure de la couche double à la surface de l'électrode, conduisant à un ralentissement de la vitesse de recombinaison*.

II. Monoximes renfermant d'autres fonctions

Ces substances ne présentent pas le phénomène perturbateur observé chez la plupart des monoximes simples, et dû au courant de recombinaison oxime + ions H+.

Par contre, aux pH suffisamment alcalins, il y a dédoublement de la vague, l'importance de la vague la plus négative formée augmentant lorsque le pH s'accroît** si bien qu'en milieu nettement basique, elle devient unique. On doit attribuer cette dernière à l'ion négatif



Nous avons rappelé dans le paragraphe précédent, que d'après Brdicka les valeurs de courants de recombinaison au-dessus de pH 8 étaient très faibles. Comme en général le dédoublement des vagues apparaît à des pH > 8, il s'ensuit que nous pouvons négliger les courants de recombinaison ion négatif + ion H+, qui tendraient à accroître la première vague, et qu'en conséquence le pK apparent mesuré ici (pH pour lequel les deux vagues ont même importance) se confondra avec le pK vrai (déterminé électrométriquement). C'est ce que nous avons constaté, sauf pour $CO_2C_2H_5$ — C — CN, mais ce



n'est pas étonnant, car cette substance possède un pK bien inférieur à 8. Au sujet de la vague de l'ion, nous ferons les deux remarques suivantes assez générales :

a) E ½ ne dépend presque pas du pH, contrairement à ce qui a lieu pour la vague de la substance non ionisée (fig. 10), pour laquelle la courbe

$$E\ {}^1/_2 = f\ (pH)$$

est légèrement concave vers l'axe des pH.

b) La constante de diffusion de l'ion doit être un peu moins élevée que celle de la substance non ionisée, ce qui fut fréquemment observé en polarographie, et ce qui explique que dans la zone de pH où les deux vagues coexistent, leur hauteur totale diminue lorsque le pH croît (fig. 5, pH 9,6 ; 10,4 ; 11,95).

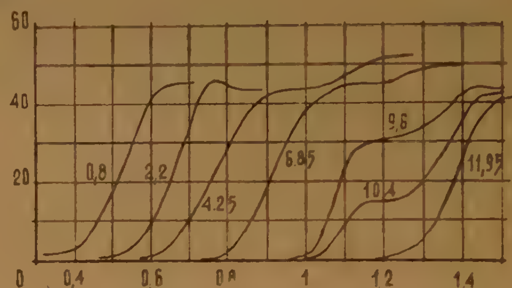
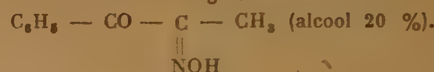


Fig. 5.



Voici quelques particularités sur les oximes étudiées.

1°) *Une fonction cétone adjacente*

Nous avons étudié en premier lieu



Comme pour les oximes simples, la pente (voir en particulier fig. 5, pH 4,25) permet de conclure à l'absence de réversibilité. La figure 5 montre qu'entre pH 3,5 et 8,5, la vague principale est suivie d'une petite vague secondaire : la vague principale correspond à 3,4 F, et l'ensemble des deux vagues à 3,8 F, voisins des 4 F théoriques. Les réductions chimiques (dont les résultats sont généralement voisins de ceux des réductions électrochimiques) montrent qu'ici, le groupement oxime se réduit préférentiellement au groupe cétone (11).

Aux pH plus alcalins, il y a scission de la vague (qui était redevenue unique au-dessus de 8,5) en deux vagues, à cause de l'apparition de l'ion négatif. Les deux vagues deviennent égales à pH 10,25, valeur voisine du pK déterminé électrométriquement (10,43)

(*) Cette explication nous a été suggérée par le Professeur Brdicka.

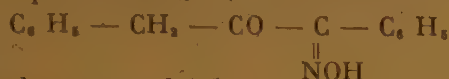
(**) En même temps, la solution se colore en jaune (coloration de l'ion négatif).

surtout si l'on songe que les milieux où s'effectuent ces deux déterminations sont différents. Au-dessus de pH 11,5 (voir fig. 5 pH 11,95), la vague de l'ion négatif devient unique.

L'oxime $C_6H_5 — C(=NOH) — CO — CH_3$, isomère de la précédente, se comporte de façon identique, mais les vagues sont moins bien formées.

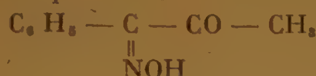
Il en est de même de $CH_3 — C(=NOH) — CO — CH_3$, dont les vagues, au-dessus de pH 6 deviennent défectueuses ; et décroissent lorsque le pH augmente.

Le comportement de



$C_6H_5 — CH_2 — CO — C(=NOH) — C_6H_5$

rappelle beaucoup celui de



$C_6H_5 — C(=NOH) — CO — CH_3$

et $C_6H_5 — C(=NOH) — CO — C_6H_5$, si ce n'est que les potentiels sont légèrement moins négatifs.

Etant donné que nous connaissons deux benziloximes $C_6H_5 — C(=NOH) — CO — C_6H_5$, il était intéressant de comparer leur comportement. Celui-ci est très voisin de celui de $CH_3 — C(=NOH) — CO — C_6H_5$ (fig. 6), c'est-à-dire apparition d'une vaguelette supplémentaire aux pH compris entre 3,5 et 8,5, même nombre de F mis en jeu, et dédoublement en deux vagues en milieu alcalin, d'égale hauteur à pH 10,9 pour la forme α

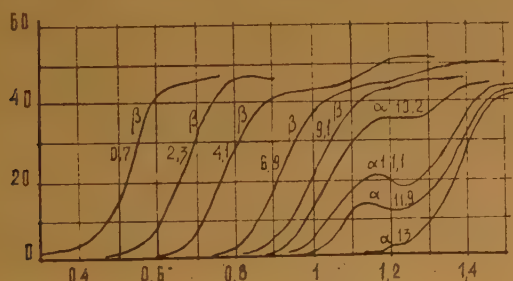


Fig. 6.
Benzilemonoximes α et β (alcool 20 %).

(pK déterminé par electrométrie : 10,85). Les potentiels de réduction des deux formes α et β sont voisins, car ils ne diffèrent que d'environ 50 mv, la forme α étant la plus réductible ; d'autre part, ces oximes sont moins réductibles que la cétone correspondante $C_6H_5 — CO — CO — C_6H_5$ (fig. 11).

2°) *Deux fonctions cétone (ou groupements négatifs) adjacentes.*

Nous avons tout d'abord étudié



$C_6H_5 — CO — C(=NOH) — CO — C_6H_5$

En milieu acide, elle présente une première vague, dont la hauteur, correspond à 4,1 F, et qui doit vraisemblablement concerner la réduction de la fonction oxime ; cette vague est suivie de vagues plus petites et mal définies, qui concernent sans doute une réduction partielle des fonctions cétones. Les vagues supplémentaires décroissent lorsque le pH augmente, et au-dessus de pH6, seule la vague principale subsiste, mais en milieu alcalin (fig. 7, pH 7,9 ; 9,1 ; 10,2) elle se dédouble par suite de

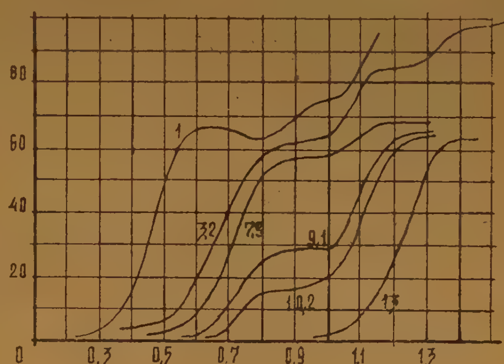


Fig. 7.
$C_6H_5 — CO — C(=NOH) — CO — C_6H_5$ (alcool 10 %).

l'apparition de la vague due à la forme ionisée. Les deux vagues sont égales à pH 9,05 (pK déterminé électrométriquement : 9,1).

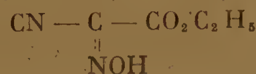
L'oxime-dicétone $CH_3 — CO — C(=NOH) — CO — CH_3$ se comporte d'une façon voisine de la précédente, mais les vagues sont beaucoup moins nettes, la vague principale ne correspond qu'à 3,5 F. Peut-être y a-t-il formation partielle de diméthyl-diacétylpyrazine (réduction n'exigeant que 3 F), ainsi que cela fut prouvé chimiquement (12), et elle se dédouble en milieu alcalin de la façon habituelle ; les deux vagues qui apparaissent alors ont même hauteur vers pH 8,4 (pK déterminé électrométriquement : 8,55).

On remarquera que pour ces deux cétones $E_{1/2}$ varie beaucoup avec le pH en milieu acide, alors qu'il en est pratiquement indépendant au-dessus de pH 3. (Fig. 10).

Nous avons ensuite étudié deux exemples où le groupe oxime est entouré par deux groupes autres que les groupes CO,

Ce sont : $CO_2C_2H_5 - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - CO_2C_2H_5$

et



$CN - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - CO_2C_2H_5$

Les vagues de la dernière substance correspondent à 3,8-3,9 F, chiffre voisin des 4 F nécessaires pour la réduction complète de la fonction oxime * ; celles de la première sont particulièrement défectueuses et sont bien inférieures à la hauteur voulue, surtout lorsque le pH croît (3 F à 2 F).

Ici également, apparaît, lorsque le pH devient suffisant, la vague due à l'ion. Pour le diester, le pK apparent est 8,5, c'est-à-dire égal au pK vrai (8,6) déterminé par électrométrie ; pour le nitrile-ester au contraire, le pK apparent est bien supérieur (6,5) au pK vrai (5,49) ; nous en avons donné la raison. Les valeurs de $E\,{}^{1}/_{2}$ aussi bien que leurs variations avec le pH, rappellent ce que nous avons observé pour les corps à fonction oxime-dicétone.

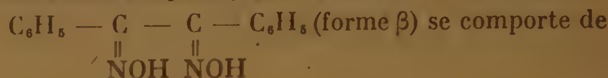
Conformément à un comportement assez général, $E^{1}/_{2}$, pour la forme ionisée, de tous les corps, dépend peu du pH ; cependant, ceci n'est plus valable au-dessus de pH 9 pour le nitrile-ester et 10 pour le diester, probablement parce qu'il y a hydrolyse des fonctions ester, et que nous sommes alors, en présence de substances différentes.

III. Dioximes

1 — α *dioximes*

Leur comportement semble plus complexe que celui des oximes précédentes. C'est ainsi que le dédoublement des vagues, décrit pour les monoximes simples, et que nous avions attribué aux courants de recombinaison, apparaît même aux pH peu élevés : au-dessus de pH 2, la hauteur des paliers commence à décroître, puis le pH continuant à augmenter, apparaissent des minimums d'intensité.

Pour $CH_3 - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - CH_3$, la hauteur des vagues à pH 1 et 2, correspond à 6,8 F, c'est-à-dire un peu moins que ce qui serait nécessaire pour réduire les deux fonctions oximes. On a montré que la réduction des dioximes par voie chimique donnait (mais non pas exclusivement) des diamines (13). A pH 3,2 elle correspond à 5,4 F. Enfin au-dessus de 4, les polarogrammes revêtent la forme décrite à propos des monoximes simples (fig. 8 pH 4,25 m et 5,45 m).



$C_6H_5 - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - C_6H_5$ (forme β) se comporte de

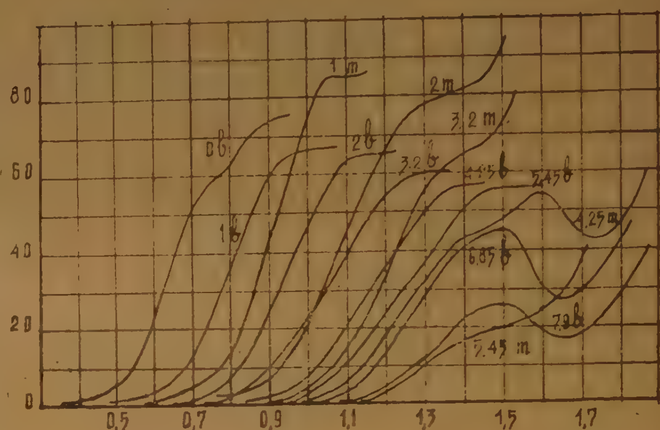
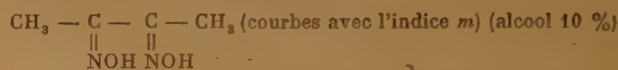


Fig. 8.

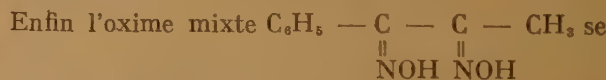


$CH_3 - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - CH_3$ (courbes avec l'indice *m*) (alcool 10 %)



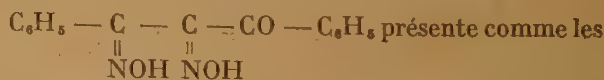
$C_6H_5 - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - C_6H_5$ (courbes avec l'iddice *b*) (alcool 10 %

la même façon que la dioxime précédente, mais les hauteurs de vagues sont plus faibles : 5,4 F (pH 1 et 2), 4,7 (pH 3,2), 4,4 (pH 4,25 et 5,45) ; au-dessus de pH 6 apparaissent les courbes avec minimum de courant (fig. 8, pH 6,85 b et 7,9 b).

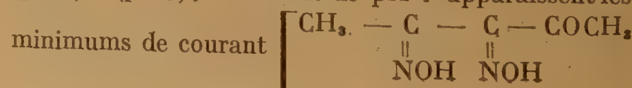


Enfin l'oxime mixte $C_6H_5 - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - CH_3$ se rapproche étroitement de la précédente.

2 — α *dioximes avec fonction cétone*



$C_6H_5 - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - CO - C_6H_5$ présente comme les substances précédentes des hauteurs de vagues moins grandes que celles qui correspondraient à la réduction complète des deux fonctions oximes, soit : 6,3 F (pH 1), 6 (p H2) ; au-dessus de pH 7 apparaissent les



minimums de courant $\left[CH_3 - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - COCH_3 \right.$

(*) L'étalon adopté ici n'est pas la benzophénone, mais l'acide maléique, la constante de diffusion des substances étudiées ici devant se rapprocher davantage de cet acide que de la benzophénone.

présente des vagues encore moins nettes que la précédente, mais plus élevées : 7 F (pH 1 et 2) ; au-dessus de pH 3, le palier décroît ; il correspond à 5,5 F à pH 3,2 et les vagues sont de plus en plus défectueuses, si bien qu'au-dessus de pH 5, on n'observe plus qu'un accroissement lent et régulier de courant sans apparition de palier.

D'après les détails que nous venons de donner, il est certain que le processus de réduction est compliqué, mais il est digne de remarquer que le remplacement d'un groupe — CH_3 ou — C_6H_5 par —CO—CH_3 ou — CO — C_6H_5, n'altère pratiquement pas les valeurs de E $^1/_2$ (fig. 10, courbes 16 et 18 ; 17 et 20, fig. 11).

D'autre part, l'introduction d'une deuxième fonction oxime dans la molécule de la monoxime, par exemple C_6H_5 — CO — C(=NOH) — C_6H_5, augmente E $^1/_2$ (en valeur négative) d'une quantité du même ordre que l'introduction d'une première fonction oxime dans la molécule de C_6H_5 — CO — CO — C_6H_5.

3 — β *dioxime avec fonction cétone intercalée*

Le seul représentant étudié fut

CH_2 ; H_2C, CH_2 ; NOH=C, C=NOH ; C=O (dérivé di-isonitrosé de la cyclohexanone).

On observe une vague principale qui correspond à 3,5 F, scindée en deux vagues aux pH < 3,5, et suivie aux potentiels plus élevés par une autre vague, dont nous n'avons pas défini la signification, d'autant plus que chez le dérivé correspondant de la cyclopentanone qui, par ailleurs, se comporte de façon identique, cette vague accessoire est moins nette et surtout moins haute.

Aux pH > 10,5, la vague est défectueuse, sans doute parce qu'il s'y superpose les vagues des ions (pK_1 et pK_2, déterminés électrométriquement : 9,49 et 11,32). Aux pH > 12,5 nous sommes en présence de la vague de l'ion seulement, et son potentiel, comme nous l'avons déjà constaté en d'autres circonstances, ne dépend pas du pH (fig. 9).

Etant donné le nombre de F mis en jeu, il semble qu'une seule fonction oxime seulement soit réduite ; on remarquera d'autre part combien cette substance est facilement réductible.

IV. Considérations générales sur la réduction de la fonction oxime

Jusqu'alors, aucun travail systématique n'avait été fait, à notre connaissance, sur la réduction polarographique d'oximes ; nous pensons que celui-ci apportera sa contribution dans la recherche des relations entre potentiel de réduction et constitution des substances organiques. S'il est encore prématuré d'énoncer des règles générales à cet égard, nous pouvons néanmoins dégager certains faits qui constitueront une approche dans cette voie.

Fig. 9.
Di-isonitroso-cyclohexanone (alcool 10 %).

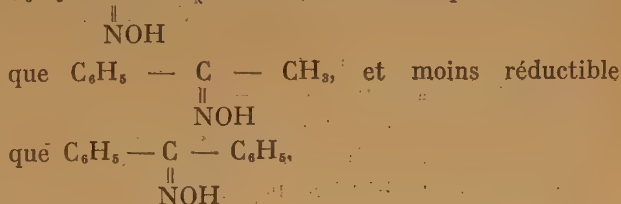
Le problème s'envisage d'un double point de vue

1 — Influence des radicaux avoisinant la fonction oxime.

2 — Comparaison des potentiels de réduction de l'oxime et de la cétone correspondante.

A) *Oximes ne comportant pas d'autre fonction*

Comme il fallait s'y attendre, la proximité d'un cycle benzénique ou d'un groupement négativant favorise la réduction : c'est pour cela que les oximes de l'acétophénone et de la benzoïne sont assez facilement réductibles, contrairement à l'acétoxime (courbes 1 et 10, fig. 10). A cause des deux groupes C_6H_5, la benzophénonoxime est plus facilement réductible que les précédentes (courbe 2) quant à l'atome H, il se comporte ici intermédiairement entre un groupement alcoylé et un groupement aromatique : C_6H_5 — C(=NOH) — H (courbe 9) est en effet plus réductible



que C_6H_5 — C(=NOH) — CH_3, et moins réductible que C_6H_5 — C(=NOH) — C_6H_5.

L'action concordante du cycle benzénique et d'une liaison $>C=C<$ explique que $C_6H_5-CH=CH-CH=NOH$ soit encore plus réductible que $C_6H_5-CH=NOH$ (courbe 11).

Enfin, ainsi qu'il résulte des comparaisons des deux benzoïnoximes et des deux cinnamaldoximes,

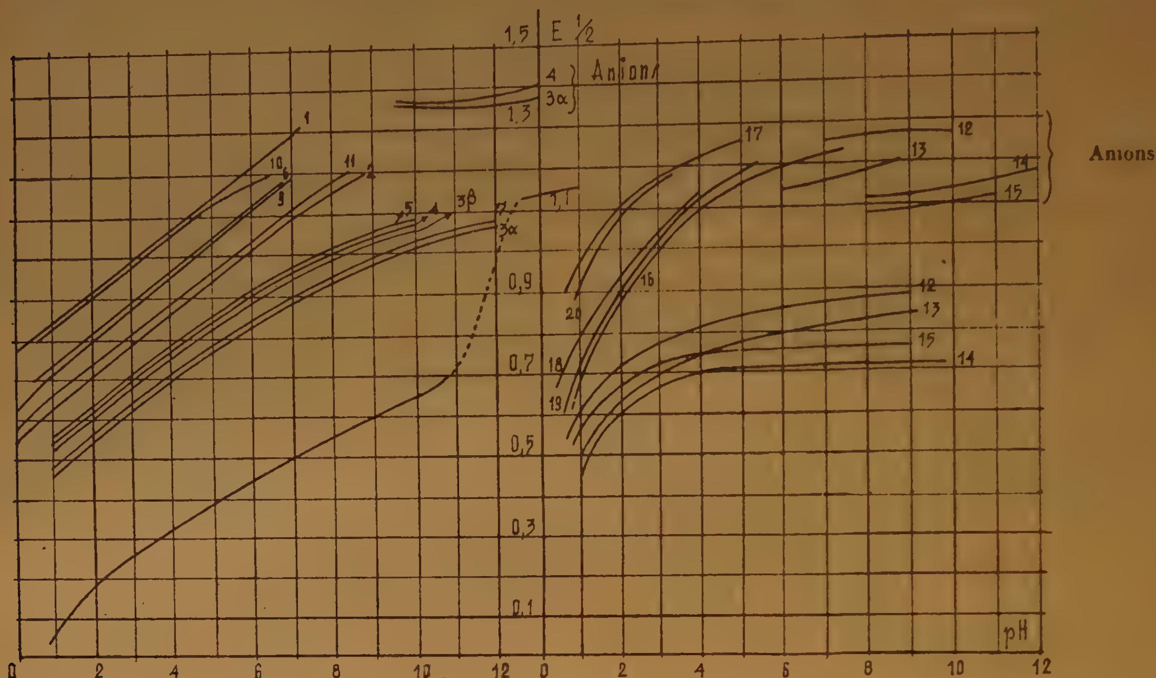


Fig. 10.
Valeurs de E 1/2 en fonction du pH.

1. $C_6H_5-C-CH_3$ (alcool 10 %).
   ‖
   NOH

(alcool 20 %) for 2 to 5:

2. $C_6H_5-C-C_6H_5$.
   ‖
   NOH

3. $C_6H_5-C-CO-C_6H_5$ α.
   ‖
   NOH

3. $C_6H_5-C-CO-C_6H_5$ β.
   ‖
   NOH

4. $CH_3-C-CO-C_6H_5$.
   ‖
   NOH

5. $C_6H_5-C-CO-CH_3$.
   ‖
   NOH

6. $CH_3-C-CO-CH_3$ (alcool 10 %).
   ‖
   NOH

7. $C_6H_5-CH^2-CO-C-C_6H_5$ (alcool 20 %).
   ‖
   NOH

8. $CH^2 \begin{cases} CH^2-C=NOH \\ \quad\quad\quad > CO \\ CH^2-C=NOH \end{cases}$ (alcool 10 %).

9. $C_6H_5-CH=NOH$ (alcool 10 %).

10. $C_6H_5-CHOH-C-C_6H_5$ (alcool 10 %)
    ‖
    NOH

11. $C_6H_5-CH=CH-CH=NOH$. (alcool 10 %)

12. $CO_2C_2H_5-C-CO_2C_2H_5$.
    ‖
    NOH

13. $CO_2C_2H_5-C-CN$.
    ‖
    NOH

14. $C_6H_5-CO-C-CO-C_6H_5$.
    ‖
    NOH

15. $CH_3-CO-C-CO-CH_3$.
    ‖
    NOH

16. $C_6H_5-C-C-COC_6H_5$
    ‖ ‖
    NOH NOH

17. $CH_3-C-C-CO\text{-}CH_3$.
    ‖ ‖
    NOH NOH

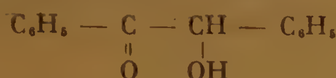
18. $C_6H_5-C-C-C_6H_5$ β.
    ‖ ‖
    NOH NOH

19. $C_6H_5-C-C-CH_3$.
    ‖ ‖
    NOH NOH

20. $CH_3-C-C-CH_3$.
    ‖ ‖
    NOH NOH

isomères, dont les polarogrammes coïncident pratiquement, l'isomérie n'exerce aucune influence sur les potentiels de réduction.

Si nous comparons maintenant ces potentiels avec ceux des cétones ou aldéhydes correspondantes (fig. 11), nous constatons que l'oxime est plus réductible, la différence étant d'environ 200 mv (courbes 1, 2, 4) du moins lorsque l'action favorisante est due à un cycle benzénique ; par contre le groupe $>C=C<$ semblerait exercer la même influence sur la cétone (ou l'aldéhyde) et l'oxime, car les potentiels de réduction de l'aldéhyde cinnamique et de son oxime sont voisins (courbe 6). Le comportement de la benzoïne et de son oxime mérite quelque attention : la proximité du groupement alcoolique, dans



$C_6H_5 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - C_6H_5$

facilite la réduction qui a lieu à des potentiels moins élevés (d'environ 150 mv) que pour $C_6H_5 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_3$ (fig. 3). Il n'en est pas de même pour les oximes correspondantes, dont les potentiels restent voisins (courbes 1 et 10, fig. 10) ; il s'ensuit que la benzoïnoxime est à peine plus réductible que la benzoïne (courbe 5, fig. 11).

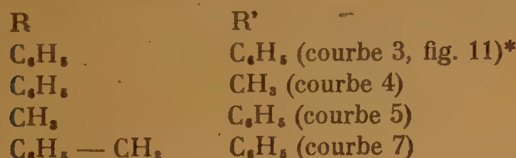
B) *Oximes comportant d'autres fonctions*

1. — Le cas le plus simple qui puisse se présenter est celui d'une fonction cétone en α. Dans ce cas, la conjugaison $R - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - R'$ se traduit par une



facilité accrue de réduction, surtout si R ou R' est un groupement négatif.

Ainsi, les cétones oximes, suivantes :



R	R'
C_6H_5	C_6H_5 (courbe 3, fig. 11)*
C_6H_5	CH_3 (courbe 4)
CH_3	C_6H_5 (courbe 5)
$C_6H_5 - CH_2$	C_6H_5 (courbe 7)

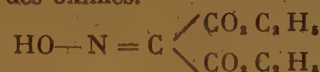
ont des potentiels voisins les uns des autres, et inférieurs à ceux des oximes précédemment étudiées ; par contre, la cétone oxime dans laquelle R = R' = CH_3, appartenant à la même série, a un potentiel plus élevé (courbe 6), car R et R' sont des radicaux méthyle.

2. — Il en est de même pour les oximes suivantes (courbes 14 et 15) :



R	R'
C_6H_5	$CO - C_6H_5$
CH_3	$CO - CH_3$

qu'il est assez difficile de comparer aux précédentes, car la variation de E ½ avec le pH revêt une allure différente : plus rapide aux faibles pH, quasi nulle aux pH plus élevés. Leur comportement est très voisin de celui des oximes.



$HO - N = C\begin{cases} CO_2C_2H_5 \\ CO_2C_2H_5 \end{cases}$

et $HO - N = C\begin{cases} CN \\ CO_2C_2H_5 \end{cases}$ (courbes 12 et 13).

3. — En ce qui concerne les dioximes, nous avons montré quelle allure compliquée revêtait le processus

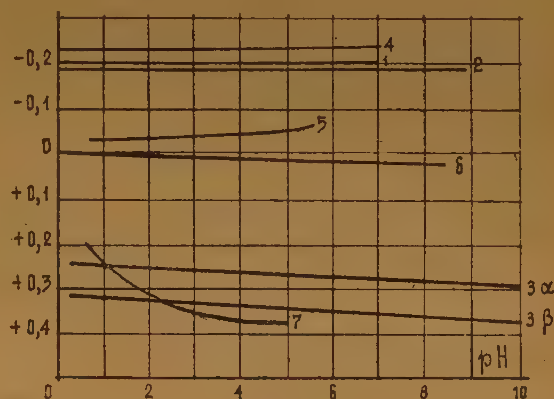


Fig. 11.

Valeurs de E 1/2 des oximes, comparées à celles des cétones correspondantes E 1/2 (cétone) — E 1/2 (oxime).

1. $C_6H_5 - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - CH_3$.
2. $C_6H_5 - CO - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} C_6H_5$.
3. $C_6H_5 - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - Co - C_6H_5$ α et β.
4. $C_6H_5 - CH = NOH$.
5. $C_6H_5 - CHOH - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - C_6H_5$.
6. $C_6H_5 - CH = CH - CH = NOH$.
7. $C_6H_5 - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - C_6H_5$ β, comparée à $C_6H_5 - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - CO - C_6H_5$ β.

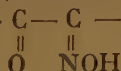
(*) Quoique les deux benzile-monoximes α et β isomères aient des propriétés bien différentes, on remarquera combien leurs potentiels sont voisins.

de réduction. Quoi qu'il en soit, on peut affirmer (surtout aux pH > 2), que la conjugaison

$$-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-$$



entrave la réduction de la fonction oxime (courbe 16 à 20), contrairement à la conjugaison $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-$



On remarquera également que la conjugaison avec un groupe $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$ supplémentaire n'a aucune action

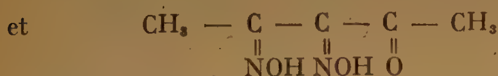


sur la réduction, contrairement à ce qui a lieu pour les cétones monoximes.

Ainsi, $CH_3-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-CH_3$



et $CH_3-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$

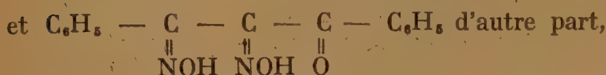


d'une part (courbes 17 et 20),

$C_6H_5-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-C_6H_5$



et $C_6H_5-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5$ d'autre part,



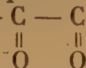
(courbes 16 et 18), ont des potentiels très voisins.

Par contre, lorsqu'elle est située entre deux fonctions oximes, la fonction $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$ abaisse de façon



remarquable le potentiel (courbe 8).

4. — Alors que pour les cétones (ou aldéhydes) simples, le remplacement du carbonyle par une fonction oxime se traduit par une réductibilité plus facile, il n'en est plus de même pour les dicétones : autrement dit, la conjugaison $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$ introduit



une influence favorisante beaucoup plus marquée que la conjugaison $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-$, qui à son tour est plus



favorisante que la conjugaison $-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-$ (comme nous l'avons vu au 3°).

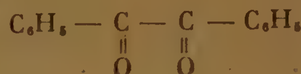
Ainsi, alors que le potentiel de réduction de $C_6H_5-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-C_6H_5$ est 200 mv plus positif que celui



de $C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5$ (fig. 11, courbe 2), celui de



$$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5$$



est au contraire d'environ 300 mv plus positif que celui de $C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-C_6H_5$



(fig. 11, courbe 3), qui lui-même est d'environ 300 mv plus positif que celui de $C_6H_5-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-C_6H_5$



(fig. 11, courbe 7).

BIBLIOGRAPHIE

1. Lupton, Lynch. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1944, 66, 697.
2. Wolfe, Hershberg, Fieser. — *J. Biol. Chem.*, 1940, 136' 653 ; 1941, 140, 215.
3. Pasternak. — *Helv. Chim. Acta*, 1948, 31, 753.
4. Tokuoka. — *Coll. Trav. Chim. Tchécosl.*, 1935, 7, 392, Schweitzer-Laqueur. — *Rec. Trav. Chim.*, Pays-Bas 1936, 55, 959. Baker, Davies, Hemming. — *J. Chem. Soc.*, 1940, 692.
5. Santavy. — *Coll. Trav. Chim. Tchécosl.*, 1949, 14, 145.
6. Tafel-Pfeffermann. — *Ber.* 1902, 35, 1510.
7. Langer. — *Ind. Eng. Chem.*, 1942, 14, 283.
8. Souchay. — *Analytica Chim. Acta*, 1948, 2, 17.
9. Kolthoff, Barnum. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, 63, 520.
10. Brdicka. — *Coll. Trav. Chim. Tchécosl.*, 1947, 12, 212. Koutecky, Brdicka. — *Id.*, 1947, 12, 337. Brdicka, Wiesner. — *Id.*, 1947, 12, 138.
11. Braun-Meyer. — *Ber.* 1888, 21, 1269. Kunne. — *Ber.* 1895, 28, 2036.
12. Wolff. — *Lieb. Ann.*, 1902, 325, 195.
13. Feist. — *Ber.* 1894, 27, 214.

CINÉTIQUE DES RÉACTIONS PRIMAIRES EN ÉLECTROLYSE ÉTUDIÉE A L'OSCILLOGRAPHE CATHODIQUE PAR LA MÉTHODE POLAROGRAPHIQUE

par Mme M. FOURNIER
Laboratoire de Mlle Quintin
Institut de Chimie - Paris

RÉSUMÉ

L'influence d'un courant alternatif en polarographie est étudiée d'une part à partir des courbes potentiel-temps obtenues sur un oscillographe, d'autre part à l'aide des courbes intensité-tension tracées au polarographe avec superposition d'un courant alternatif.

Les résultats de cette seconde étude permettent de préciser et d'interpréter les transformations des oscillogrammes potentiel-temps en fonction de la fréquence de la tension appliquée entre les électrodes : le potentiel des paliers de ces oscillogrammes est constant alors que leur largeur, inversement proportionnelle à la racine carrée de la fréquence, diminue jusqu'à s'annuler pour une fréquence limite qui dépend de la nature de l'ion et de la solution de base. En outre, la différence de potentiel qui existe dans certains cas entre le palier anodique et le palier cathodique d'un oscillogramme, conduit au calcul de l'énergie libre des réactions de dismutation, et la variation du potentiel de demi-palier polarographique, lorsqu'on superpose un courant alternatif, semble correspondre à l'énergie nécessaire au réarrangement interne de l'ion qui doit avoir lieu entre deux stades de décharge ou d'ionisation.

L'importance de la méthode polarographique mise au point en 1922 par le Professeur J. HEYROVSKY n'est plus à démontrer aujourd'hui. Les nombreuses recherches effectuées à ce sujet tendent, d'une part, à expliquer les courbes polarographiques et leurs particularités, d'autre part, à mettre au point un nombre de plus en plus grand de dosages présentant des difficultés variées. Mais très peu de travaux ont pris pour point de départ les résultats polarographiques afin de résoudre ou tout au moins d'éclaircir des problèmes électrochimiques d'ordre général tels que le mécanisme de réactions des ions ou l'existence de certaines réactions secondaires. Pourtant les travaux de HEYROVSKY et de ses collaborateurs ([1], [2], [3], [4]) sur l'application de l'oscillographe cathodique à la polarographie tracent la voie dans cette direction.

Dans la méthode polarographique, la tension continue appliquée entre la cathode à goutte de mercure et l'anode impolarisable varie très lentement par rapport à la vitesse de variation de la surface de l'électrode à goutte, de sorte que l'équilibre est atteint et que l'on ne peut étudier que des phénomènes moyens ou définitifs. Des réactions intermédiaires ou fugitives peuvent être mises en évidence en augmentant la vitesse de variation de la tension appliquée par superposition d'une tension alternative de fréquence donnée à une tension continue constante ; les observations doivent alors se faire à l'oscillographe qui permet d'étudier soit la variation de l'intensité qui traverse l'électrolyte en fonction du potentiel de l'électrode à goutte ([5]), soit la variation de ce même potentiel en fonction du temps ([3]). Ces oscillogrammes potentiel-temps comportent des paliers qui traduisent différents stades de décharge ou d'ionisation. En outre, ces paliers diminuent quand la fréquence du courant alternatif augmente et ils deviennent pratiquement indiscernables au-dessus de 800 C/sec. HEYROVSKY en conclut que les ions se déchargent plus lentement à mesure que la fréquence croît.

Les modifications des courbes oscillographiques avec la fréquence apparaissent donc comme très intéressantes, mais il est nécessaire d'en faire d'abord une étude systématique. Afin d'interpréter les résultats expérimentaux obtenus, j'ai pensé que le mieux était de partir de la méthode polarographique simple dont la théorie a déjà été bien approfondie. Dans ce but, j'ai étudié les changements que provoque, sur les courbes polarographiques, une tension alternative superposée à la tension continue croissante. Cette étude m'a permis alors d'expliquer les résultats obtenus à l'oscillographe et d'en tirer des conclusions sur le mécanisme de décharge des ions.

APPAREILLAGE

1o *La cellule polarographique.*

Les capillaires utilisés sont fabriqués spécialement pour la polarographie en Tchécoslovaquie, leur diamètre intérieur est de 0,08 à 0,01 mm. La vitesse de chute de la goutte est de une goutte toutes les deux secondes.

Lorsqu'un courant alternatif agit en plus du courant continu, il arrive, pour une pression de mercure et une amplitude du courant alternatif correctes, que le débit devienne extrêmement rapide, une goutte par période du courant ; c'est ce qui permet à MATHESON et NICHOLS (5) de synchroniser la chute de la goutte avec la fréquence de 30 C/sec. Mais il est de plus en plus difficile d'obtenir une telle synchronisation quand la fréquence croît et la résistance de la cellule devient trop élevée. Quant à l'électrode à jet (3) de débit encore bien supérieur, certains phénomènes n'ont pas le temps de se produire. J'ai donc préféré ne pas stabiliser les courbes oscillographiques et maintenir la vitesse de chute de la goutte constante.

MATHESON et NICHOLS considèrent le flux de mercure comme indépendant du voltage et de la fréquence alternatifs ; ceci a été vérifié de façon satisfaisante en pesant un nombre connu de gouttes produites dans les conditions voulues et pendant un temps donné.

Les observations oscillographiques sont assez faciles, avec une certaine habitude, même lorsque la courbe se déforme au cours du développement de la goutte, parce que, durant le dernier tiers de sa vie, la surface ne varie presque plus. Les mesures sont toutes faites au même instant de la croissance de la goutte, juste avant qu'elle se détache.

L'électrode de référence est généralement constituée par une couche de mercure de large surface (environ 4 cm²), cette disposition simplifie la cellule et surtout diminue sa résistance.

2° Production du courant alternatif.

La méthode oscillographique exige une forme de courant alternatif qui soit bien déterminée et ne présente pas d'irrégularités qui pourraient faire croire à des phénomènes en réalité inexistants. D'autre part, nous avons vu qu'au-dessus de 800 C/sec, HEYROVSKY n'observe plus de paliers sur les courbes.

En conséquence, j'ai construit un oscillateur (fig. 1) produisant un courant sinusoïdal à l'oscillographe et dont la fréquence peut prendre onze valeurs de 10 à 1.000 C/sec. La variation de la fréquence ne peut être continue étant donné les fortes capacités nécessaires (5.000 pF à 3 μ F). La principale difficulté, lors de la construction de l'appareil, est d'obtenir un courant parfaitement sinusoïdal à des fréquences aussi basses que 10 et 20 C/sec ; l'oscillographe permet de constater que le mieux est de coupler chaque condensateur avec le condensateur correspondant à la fréquence immédiatement supérieure.

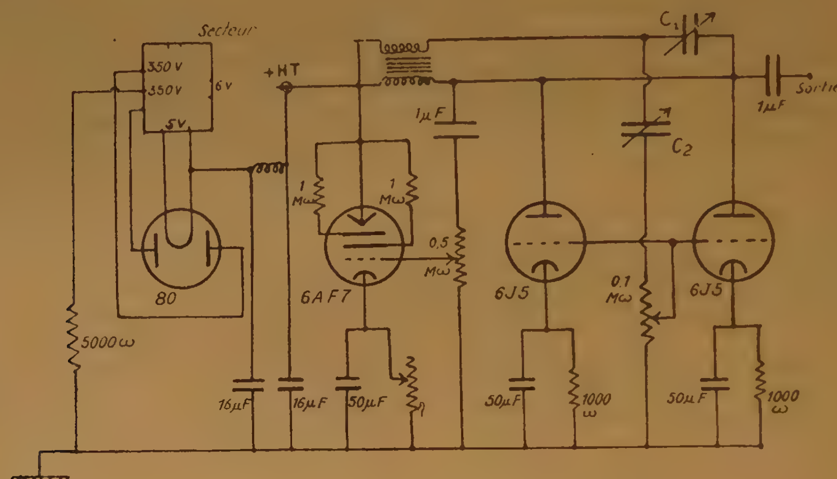


Fig. 1.

Les valeurs des fréquences obtenues ont été déterminées à l'oscillographe par les courbes de LISSAJOUS, ces fréquences sont : 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 175, 350, 600, 1.000 C/sec. L'amplitude de la tension à la sortie de l'oscillateur est d'environ 80 volts, un potentiomètre permet de prélever 1 volt.

Pour étendre la gamme de fréquences étudiée et pour contrôler les résultats obtenus, j'ai utilisé, d'une part, un générateur Jackson n° 652, dont la fréquence varie de façon continue de 20 à 20.000 C/sec ; d'autre part, un oscillateur qui produit des courants de fré-

quences 1, 2, 4, 8, 16 KC et qui peut servir en outre d'amplificateur, et un oscillateur donnant un courant de fréquence voisine de 20 MC.

L'amplitude de la tension alternative appliquée est mesurée aux bornes de la cellule à l'aide d'un voltmètre à lampes Philips GM 4.132.

APPLICATION DE L'OSCILLOGRAPHE CATHODIQUE A LA POLAROGRAPHIE. INFLUENCE DE LA FRÉQUENCE.

Je me suis surtout intéressée aux courbes de variation du potentiel de l'électrode à goutte en fonction du temps, le montage (fig. 2) étant analogue à celui de HEYROVSKY [3].

Aux bornes de la cellule sont connectées la tension alternative de 1 volt maximum produite par un des oscillateurs et la tension continue ; cette dernière est

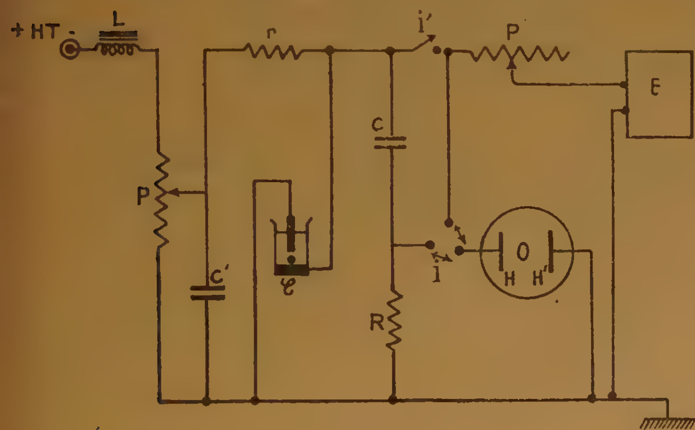


Fig. 2

prise sur la haute tension de l'oscillateur par l'intermédiaire d'un potentiomètre qui l'abaisse à 1 volt ; l'oscillographe permet de vérifier qu'elle est bien constante, de même on peut contrôler à tout instant la tension alternative car l'oscillateur peut être branché directement sur l'oscillographe.

Le circuit de mesure comprend un oscillographe Cossor n° 3.248 qui convient pour des fréquences comprises entre 5 et 20.000 C/sec et dont l'écran a 12 cm de diamètre. Les plaques horizontales sont reliées aux électrodes, par conséquent les déviations verticales du point d'impact lumineux sont proportionnelles à la tension π aux bornes de la cellule. Les plaques verticales sont soumises à un balayage en dents de scie de sorte que la déviation horizontale est proportionnelle au temps θ. Une capacité et une résistance placées en parallèle avec la cellule permettent d'obtenir à l'oscillographe par la méthode classique les courbes dérivées des précédentes :

$$\frac{d\pi}{d\theta} = f(\theta)$$

L'échelle des ordonnées de l'oscillographe a été déterminée au moyen du voltmètre à lampes et aussi, pour certaines expériences, à l'aide des paliers produits sur les courbes potentiel-temps par un ion déjà étudié (à condition que la relation entre la tension et les déplacements du point d'impact soit linéaire). J'ai utilisé pour cet étalonnage les paliers du zinc qui ont été mesurés par HEYROVSKY ; pour une fréquence de 50 C/sec et dans une solution de base normale en chlorure d'ammonium et ammoniaque, le palier cathodique du zinc se produit à — 1,46 v. et le palier anodique à — 0,87 v. par rapport à une électrode au calomel normale.

Oscillogrammes des différents ions à 50 C/sec.

Les potentiels des paliers produits sur les oscillogrammes par les cations étudiés ont été déterminés pour une fréquence de 50 C/sec avec le plus de précision possible (à 0,05 V. près). La solution de base est un mélange équimoléculaire de chlorure d'ammonium et ammoniaque à la concentration 1M ; la concentration du cation est environ 0,01 M.

Allure de la courbe	Métal	Potentiels, en volt par rapport à une électrode au calomel saturée, du palier :	
		cathodique	anodique
Symétrique.	Thallium	—0,6	—0,6
	Cuivre	—0,5	—0,5
	Cadmium	—0,8	—0,8
Presque symétrique	Plomb (en KCl)	—0,7	—0,5
Dissymétrique 1° à 2 paliers	Zinc	—1,45	—0,9
	Manganèse	—1,7	—0,6
2° à 1 palier cathodique	Fer	—1,5	
	Cobalt	—1,4	
	Nickel	—1,3	

La figure 3 montre les différentes formes d'oscillogrammes observées. Il faut remarquer en outre qu'un cation peut donner l'une ou l'autre forme d'oscillogramme selon la solution de base ou plus de deux paliers si sa valence est supérieure à 2 [2],

Expériences à fréquence variable.

Lorsqu'on fait croître la fréquence de 10 à 1.000 C/sec tout en maintenant constante l'amplitude de la tension alternative la courbe garde la même

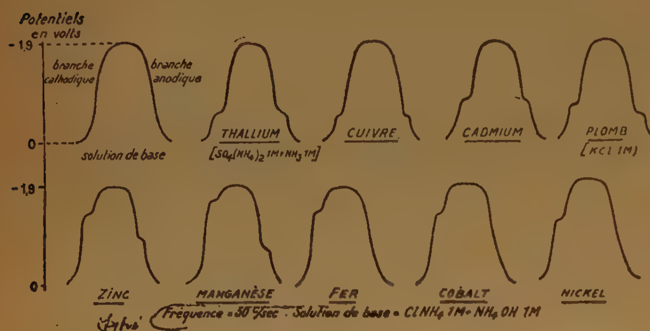


Fig. 3

allure générale, quel que soit l'ion considéré, mais les paliers deviennent de plus en plus petits et finissent par disparaître pour une fréquence qui dépend de la nature de l'ion. La figure 4 montre, à titre d'exemple, les transformations en fonction de la fréquence de l'oscillogramme du zinc.



Fig. 4

Pour étudier quantitativement les changements ainsi provoqués, j'ai noté à chaque fréquence la position et la largeur des paliers de l'ion considéré, ainsi que la fréquence limite à partir de laquelle ils ne sont plus visibles.

Position des paliers.

Le premier fait qui ressort de ces expériences est que, dans tous les cas, la position des paliers ne varie pas, aux erreurs d'expériences près, quand la fréquence varie. L'expérience de HEYROVSKY et FOREJT (3) sur le plomb et le cadmium met en évidence le même résultat bien qu'ils ne l'aient pas signalé.

Ceci confirme l'hypothèse de HEYROVSKY (2) selon laquelle les réactions correspondant au palier anodique et au palier cathodique sont les mêmes quand les potentiels de ces paliers sont identiques et inversement des paliers se produisant à des potentiels différents sont dus à des réactions différentes. Par conséquent, la différence qui existe entre le potentiel du palier anodique d'un ion et celui de son palier cathodique doit permettre de calculer l'énergie libre de certaines réactions. En effet, l'énergie libre ΔF d'une réaction mettant en jeu n électrons et qui se produit à un potentiel V par rapport à l'électrode normale à hydrogène est

$$\Delta F\ (\text{cal}) = -\ Vn.\ 23.066$$

et la constante d'équilibre K correspondante est donnée par l'équation :

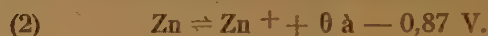
$$\Delta F = -\ 1.364 \log_{10} K$$

Considérons par exemple le palier cathodique du zinc qui, selon HEYROVSKY, traduit la réaction :



(1) $Zn^{+} \rightleftharpoons Zn^{++} + \theta$ à — 1,46 V.

et le palier anodique qui correspond à :



(2) $Zn \rightleftharpoons Zn^{+} + \theta$ à — 0,87 V.

par rapport à l'électrode au calomel saturée. En retranchant membre à membre ces deux équations on obtient la réaction de dismutation :



(3) $Zn + Zn^{++} \rightleftharpoons 2\ Zn^{+}$

dont l'énergie libre sera par conséquent la différence des énergies libres ΔF_2 et ΔF_1 des deux réactions précédentes :

$$\Delta F = -23.066\ (-0{,}87 + 1{,}46) = -13.600\ \text{cal.}$$

et $K = 10^{10}$.

De même si l'on considère la réaction de dismutation du manganèse :



$$Mn + Mn^{++} \rightleftharpoons 2\ Mn^{+}$$

$$\Delta F = -25.400\ \text{cal.}$$

$$K = 10^{18}.$$

Il n'est pas possible de vérifier si ces valeurs sont correctes car elles n'ont pas encore été déterminées, mais elles sont d'un ordre de grandeur tout à fait admissible.

Largeur des paliers.

A partir des oscillogrammes dont un exemple est donné par la figure 4, on peut mesurer les largeurs des paliers et tracer les courbes de variation en fonc-

tion de la fréquence (fig. 5). Pour une concentration donnée, les valeurs trouvées se placent sur une courbe ayant l'allure d'une hyperbole et dont nous chercherons à établir l'équation théoriquement.

Fréquences limites.

La détermination de la fréquence limite à laquelle un palier est encore discernable dépend en partie de l'observateur, mais on parvient aisément à apprécier toujours de la même façon quand un palier, déjà très petit et arrondi aux fréquences précédentes, n'est absolument plus visible. La même expérience répétée plusieurs fois redonne le même résultat, ce qui est évidemment assez satisfaisant. Ces fréquences limites en C/sec sont rassemblées dans le tableau suivant qui permet de comparer entre eux plusieurs cations, anions et solutions de base.

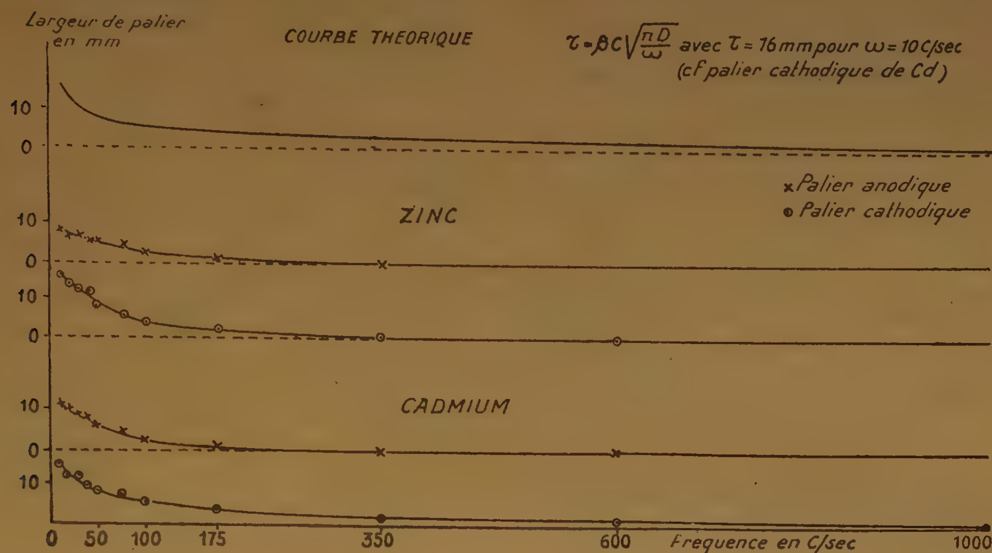


Fig. 5.

Pour une fréquence donnée, la petitesse des paliers et le faible domaine de concentration où ils sont nettement observables ne permet pas d'établir une loi rigoureuse. Cependant il semble que la largeur du palier tant anodique que cathodique soit proportionnelle à la concentration de l'ion, par conséquent, à première vue, il paraît difficile de rattacher la largeur de palier à la vitesse de décharge ou d'ionisation.

Solution de base		$ClNH_4 + NH_4OH$		ClK		SO_4H_2		NaOH	
Nature du palier		cath.	anod.	cath.	anod.	cath.	anod.	cath.	anod.
Cations	Tl^+	700	700			600	600	500	500
	Cu^+	300	300	300	300	200	200		
	Cd^{++}	1.100	300	900	900	600	600		
	Pb^{++}			350	350			700	700
	Zn^{++}	400	250	400	400	900	900	300	150
	Mn^{++}	250	150	400	150				
	Fe^{++}	450		250					
	Co^{++}	300		200					
	Ni^{++}	200							
Anions	Br^-			1.200	700				
	I^-			700	200				
	$S_2O_3^{--}$			800	450				
	SO_3^{--}			300	100				
	CN^-			200	200				

Ce tableau met en évidence les faits suivants :

1° Le palier cathodique d'un ion est visible à des fréquences plus élevées que son palier anodique et les fréquences limites de ces paliers sont d'autant plus voisines que les potentiels correspondants sont plus voisins (sauf dans le cas du cadmium). En ce qui concerne les vitesses d'ionisation et de décharge : si elles étaient liées aux fréquences limites, le résultat précédent ne serait pas explicable ou tout au moins la relation entre ces grandeurs ne serait pas simple.

2° Les paliers des oscillogrammes symétriques restent visibles, en général, à des fréquences plus hautes que ceux des oscillogrammes dissymétriques.

3° La fréquence limite d'un ion est plus basse pour une solution de base de chlorure de potassium que pour le mélange chlorure d'ammonium et ammoniaque. Le cuivre, le zinc et le manganèse font exception et disparaissent pour les mêmes fréquences.

Pour le cadmium en chlorure d'ammonium et ammoniaque, il faut noter que le palier anodique est beaucoup moins large que le palier cathodique, ce qui indique une différence entre les deux processus d'une autre nature que celle correspondant aux courbes dissymétriques ; ceci est probablement à la base du fait que le palier anodique disparaît à 300 C/sec et le palier cathodique à 1.100, bien que leurs potentiels soient les mêmes.

Il serait intéressant d'établir des équations qui rendraient compte de ces effets dus à la fréquence, mais, pour cela, il faudrait connaître exactement les phénomènes qui produisent les paliers, or ceux-ci sont complexes et mal connus, l'interprétation théorique de ces résultats est donc impossible à établir directement. J'ai essayé d'y parvenir à l'aide d'une étude intermédiaire, l'influence d'un courant alternatif sur les courbes polarographiques.

INFLUENCE D'UN COURANT ALTERNATIF SUR LES COURBES POLAROGRAPHIQUES

Nous venons de voir qu'à l'oscillographe la position des paliers ne semble pas varier avec la fréquence, mais la précision de la mesure (0,05 à 0,1 volt près) ne permet pas de conclure sûrement. Nous allons essayer de préciser ce fait en déterminant si les courbes polarographiques simples sont modifiées lorsqu'on superpose une petite tension alternative à la tension continue croissante appliquée entre les électrodes, en particulier si le potentiel de demi-palier et le courant limite changent et quelles sont leurs variations avec la fréquence. En outre, les oscillogrammes ont montré que les cations ne se comportent pas tous de façon identique, il sera donc intéressant de les passer en revue.

L'appareillage (fig. 6) est un montage polarographique simple, avec, en outre, une tension alternative appliquée aux bornes de la cellule à l'aide de l'un des oscillateurs. Un condensateur empêche le courant continu de passer dans le circuit de production du courant alternatif ; de même une self correcte est placée avant les accumulateurs.

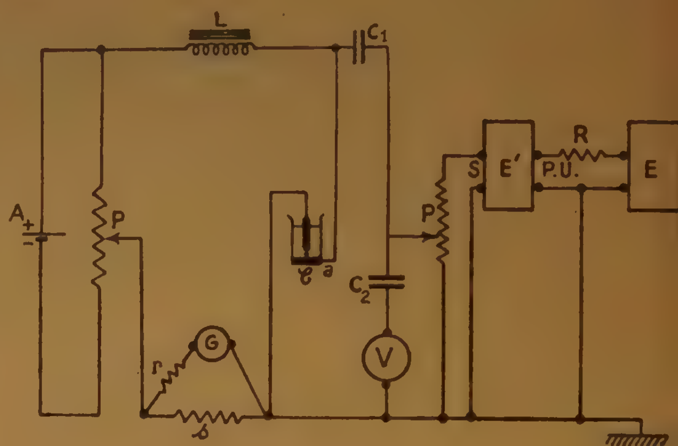


Fig. 6.

Détermination de l'amplitude de la tension alternative.

Une étude préliminaire a permis de déterminer la valeur convenable de la tension alternative à appliquer à la cellule polarographique. D'après une de ces expériences (fig. 7) faite sur le cadmium avec une

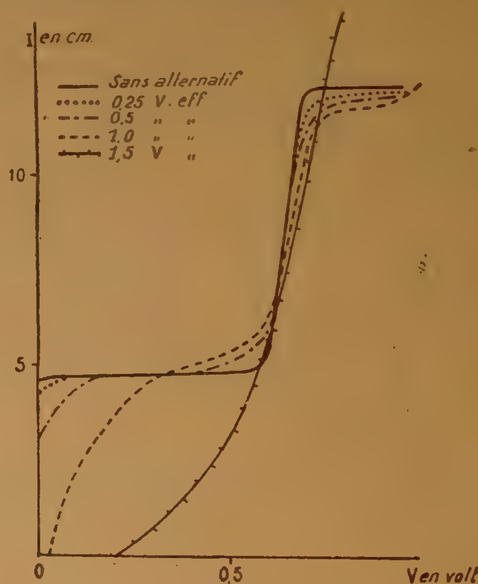


Fig. 7.

fréquence de 50 C/sec, il semble qu'une tension de 0,5 et même 1 volt efficace soit correcte, ce qui aurait l'avantage de rapprocher des conditions oscillographiques où la tension est de 0,7 volt eff. Mais ces courbes ne montrent pas les variations brutales et irrégulières dans la chute de la goutte qui se produisent à 1 volt et même à 0,5 volt lorsque la fréquence augmente (cas intermédiaire entre le débit rapide de Matheson et la chute lente d'une goutte toutes les deux secondes) ; la mesure de l'intensité devient alors impraticable et n'a d'ailleurs plus aucun sens. En définitive, une tension de 0,25 volt eff. a été choisie et sera maintenue constante durant toutes les expériences.

Expériences.

J'ai tracé, pour chaque cation, d'abord une courbe polarographique ordinaire sans courant alternatif, puis des courbes polarographiques en superposant des courants alternatifs de 0,25 volt eff. et de fréquence variable s'étageant de 10 C/sec à 20 KC/sec. A la fin de chaque série d'expériences, une seconde courbe polarographique ordinaire permettait de vérifier que le courant alternatif n'avait pas produit un effet permanent ; cette dernière courbe a toujours été identique à la première.

Ces courbes polarographiques (fig. 8) montrent immédiatement que l'allure générale de la courbe est la même avec et sans courant alternatif, ce qui permet de déterminer toujours de la même façon le potentiel de demi-palier et le courant de diffusion limite (par la construction habituelle à l'aide des tangentes).

Les mesures du courant de diffusion limite faites sur toutes les courbes montrent qu'il est le même avec et sans courant alternatif et qu'il reste constant quand la fréquence varie, quel que soit l'ion considéré, jusqu'à 1 MC environ ; au-dessus il est très fortement augmenté, par suite de l'effet Debye-Falkenhagen, comme nous le verrons plus loin.

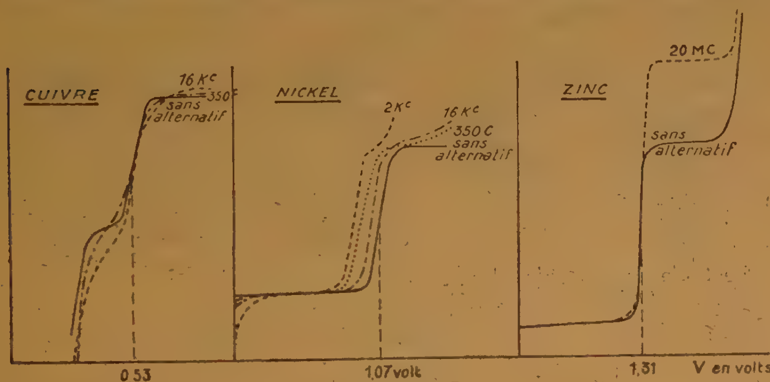


Fig. 8.

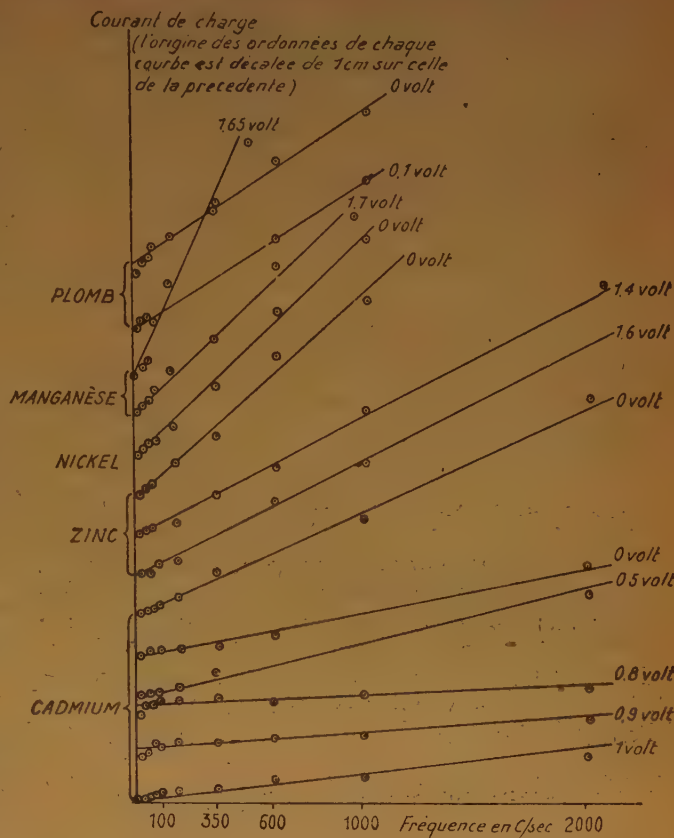


Fig. 9.

Mais on constate que l'intensité du courant à un potentiel donné croît en valeur absolue quand la fréquence augmente et qu'elle ne reste pas aussi constante, pour une courbe donnée, qu'en polarographie simple, avant le potentiel de décharge et une fois le courant limite atteint : ces faits sont dus au courant de charge. En effet celui-ci est mesuré, à un potentiel et une fréquence donnés, par la différence entre la courbe polarographique simple, où il est pratiquement nul, et la courbe correspondant à cette fréquence. Ces déterminations, faites à plusieurs potentiels et pour divers ions (fig. 9) montrent que le courant de charge varie linéairement avec la fréquence jusqu'à 2 KC ; ensuite il tend à rediminuer.

D'autre part, les courbes de variation du potentiel de demi-palier avec la fréquence (fig. 10) montrent

que les ions à oscillogrammes symétriques, comme le cadmium, ont le même potentiel de demi-palier avec et sans courant alternatif ; tandis que les ions à oscillogrammes dissymétriques tels que le zinc ont un potentiel de demi-palier qui varie avec la fréquence (*).

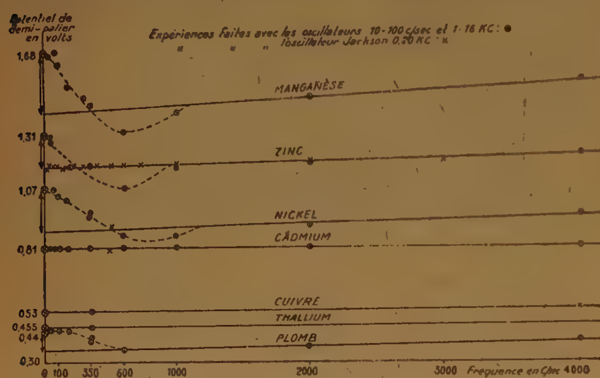


Fig. 10.

La structure atomique des métaux montre que ces ions ne peuvent acquérir deux électrons qu'après réarrangement interne de l'ion (cf. HEYROVSKY [(2)]) ; puisque le courant alternatif rend le potentiel de demi-palier moins électronégatif, tout se passe comme s'il fournissait à l'ion de l'énergie, et plus précisément l'énergie nécessaire au réarrangement interne.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Une étude théorique qui prend pour point de départ les équations classiques de la polarographie permet de justifier ces résultats expérimentaux.

Etude polarographique.

Dans l'étude polarographique avec superposition d'un courant alternatif, le courant de diffusion limite I_d est toujours exprimé par l'équation d'ILKOVIC :

$$I_d = \frac{0,63}{1000} nFCD^{1/2} m^{2/3} T_1^{1/6}$$

où n est la valence, F le Faraday, C la concentration, D le coefficient de diffusion, m la quantité de mercure qui s'écoule par seconde et T_1 la durée de formation d'une goutte. Cette équation montre que I_d est constant quand la fréquence varie, à condition qu'elle reste inférieure à 1 MC. Au-delà le coefficient de diffusion D, proportionnel en première approximation à la conductibilité équivalente de l'ion à dilution infinie, croît par suite de l'effet DEBYE-FALKENHAGEN.

L'équation du courant de charge I_c est établie (cf. MATHESON et NICHOLS [(5)]) en tenant compte du courant alternatif que l'on assimile à un courant triangulaire symétrique puisque le galvanomètre n'enregistre que l'intensité moyenne :

$$I_c = k.0,85\, m^{2/3} T_1^{2/3} \left(\frac{12}{5} \omega\, V_A^m + \lambda + \frac{Vc}{T_1} \right)$$

où k représente la capacité par unité de surface, ω la fréquence, V_A^m l'amplitude de la tension alternative et λ le facteur de proportionnalité entre la tension continue V_c et le temps. D'après cette équation, le courant de charge est, comme nous l'avons constaté, une fonction linéaire de la fréquence dans les limites où k est constant.

Quant au potentiel de demi-palier, son expression est la même qu'en polarographie simple :

$$V_{1/2} = -\frac{RT}{nF} \text{Log } K \frac{k'}{k''}$$

par conséquent la variation qui se produit dans le cas de certains ions ne peut s'expliquer que si la constante K caractéristique du métal amalgamé ou, ce qui revient au même, le potentiel normal de ces ions, mesuré en présence d'un courant alternatif, varie de façon analogue.

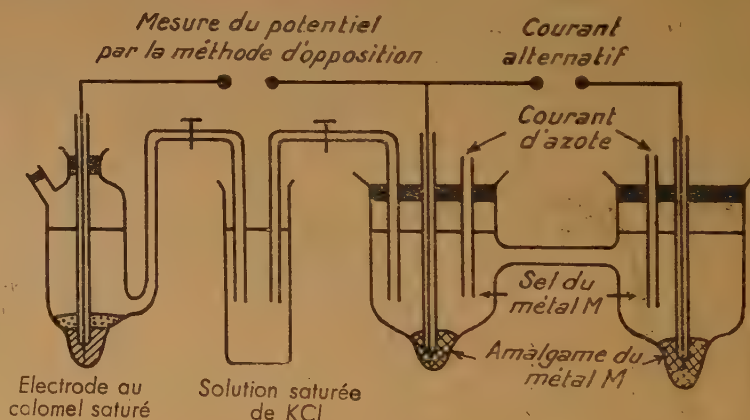


Fig. 11.

Mesure des potentiels en présence d'un courant alternatif

Cette mesure de potentiel s'effectue à l'aide du dispositif indiqué par la figure 11, qui permet de soumettre le demi-élément dont on mesure le poten-

(*) Les parties des courbes tracées en pointillé correspondent non à un phénomène électrochimique, mais à un phénomène de résonance entre l'oscillateur et la self L de la figure 6.

tiel à un courant alternatif sans que celui-ci passe par l'électrode de référence et le circuit d'opposition.

Valeurs des potentiels en millivolts :

Métal	Cuivre		Cadmium	Plomb	Zinc	
Amalgame à Solution	3 % SO_4Cu		2 % SO_4Cd	3 % $(NO_3)_2Pb$	1 % SO_4Zn	
	0,5 M	0,04 M	0,5 M	0,5 M	0,5 M	0,01 M
V sans alternatif	—8,8	—33,8	—619	—403	—1.037,6	—1.068
V avec 50 C/sec.	—8,0	—32,7	—618	—402	—1.032,5	—1.062,5
Δ V	0,8	1,1	1	1	5,1	5,5

Ces mesures montrent que le courant alternatif rend le potentiel moins électronégatif comme le potentiel de demi-palier polarographique, et cette variation est nettement plus forte pour le zinc que pour le cuivre ou le cadmium ; elle augmente lorsque la concentration de la solution diminue et elle ne varie pas sensiblement quand la fréquence change.

Etude oscillographique.

Les équations établies de façon analogue, mais dans le cas de l'oscillographie, indiquent que le courant de charge est encore une fonction linéaire de la fréquence, mais que le courant de diffusion limite instantané i_d varie comme la racine carrée de la fréquence suivant :

$$i_d' = \text{constante. } Cn' \sqrt{nD\omega}$$

et le potentiel de palier est représenté par :

$$\pi_{1/2} = -\frac{RT}{nF} \text{ Log } (C^{te}\ Kk'n\sqrt{nD\omega})$$

Quand la fréquence varie de 10 à 1.000 C/sec, le palier doit en conséquence se déplacer de 0,03 volt pour un ion divalent, ce qui n'est pas discernable à l'oscillographe. Il est donc normal que nous n'ayons pas observé de déplacement des paliers lors des expériences oscillographiques. On peut alors chercher à donner une interprétation des paliers oscillographiques qui concorde avec les faits observés.

SIGNIFICATION DES PALIERS OSCILLOGRAPHIQUES

Lorsqu'une tension croissant avec le temps est appliquée aux bornes de la cellule polarographique, les oscillogrammes potentiel-temps montrent que le potentiel de l'électrode à goutte croît de façon analogue à la tension appliquée jusqu'à une certaine valeur ; puis, après un arrêt d'autant plus long que la concentration de l'ion qui s'est déposé est grande, le potentiel recommence à croître de même qu'au début. On constate que pour plusieurs ions l'arrêt se produit à la valeur du potentiel de demi-palier. Tout se passe donc comme si la quantité d'électricité fournie à la cellule servait d'abord uniquement à faire croître le potentiel de l'électrode à goutte, puis, lors de l'arrêt, à réaliser le phénomène électrochimique de dépôt de l'ion considéré. Il semble donc que l'arrêt du potentiel observé sur les courbes oscillographiques doive être proportionnel à la quantité d'électricité mise en œuvre pendant la variation de l'intensité du courant de diffusion de la valeur zéro à la valeur limite.

Du calcul de cette quantité d'électricité, représentée par la surface hachurée de la figure 12, il

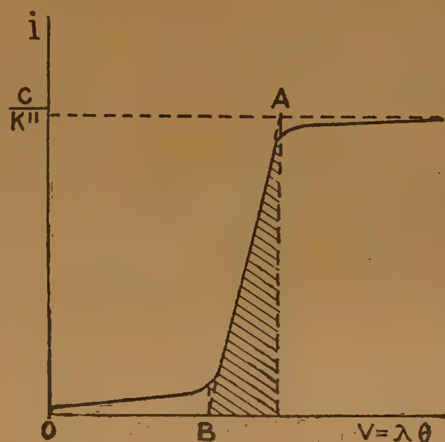


Fig. 12.

résulte que la largeur de palier τ serait représentée par l'équation :

$$\tau = \beta C \sqrt{\frac{nD}{\omega}}$$

où β représente un facteur de proportionnalité.

Il résulte de cette équation que la largeur de palier est proportionnelle à la concentration, or l'expérience montre effectivement qu'elle croît avec la concentration ; la petite gamme de concentrations qui permet d'observer correctement les oscillogrammes et la petitesse de la largeur des paliers ne permet pas de vérifier avec plus de rigueur ce fait. D'autre part, la largeur de palier est inversement proportionnelle à la racine carrée de la fréquence, ce qui est exactement l'allure des courbes expérimentales $\tau = f(\omega)$ pour le zinc et le cadmium (fig. 5).

Enfin la largeur de palier serait proportionnelle à la racine carrée du coefficient de diffusion. On ne trouve pas dans la littérature les valeurs des coefficients de diffusion, surtout en présence d'une solution de base concentrée. D'autre part, nous avons vu que, suivant une formule approchée, le coefficient de diffusion serait proportionnel à la conductilibité ionique équivalente à dilution infinie, mais cette équation suppose que l'ion est libre de diffuser indépendamment des autres ions, ce qui n'est généralement pas le cas : par exemple, le zinc et le cadmium de conductibilités pratiquement égales ont des courants limites qui sont dans le rapport de 3/4. J'ai donc déterminé avec le plus de précision possible les valeurs de quelques coefficients de diffusion qui sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Ions	Solution de base	Valence polarog.	$I_d = k\sqrt{D}$	Valence oscillog.	$\omega_0 = \omega'_0 \frac{nD}{n' D'}$ Calculée	ω_0 observée
Cd	$ClNH_4 + NH_3$	2	45	2	—	1.100 C
Cu	—	1	19 × 2	1	390 C	300 C
Zn	—	2	39	1	415 C	400 C
Cd	ClK	2	41,5	2	935 C	900 C
Pb	—	2	25	2	340 C	350 C

D'autre part, si l'on considère la valeur limite τ_0 du palier pour laquelle il n'est plus visible, cette largeur est la même pour tous les ions et par conséquent la fréquence limite ω_0 correspondante doit être proportionnelle au produit nD. En prenant pour base la fréquence limite ω'_0 du palier cathodique du cadmium, on peut calculer les fréquences limites des autres ions et les comparer avec les valeurs expérimentales. Pour ce calcul, j'ai pris comme valences des ions celles qui résultent de l'hypothèse de Heyrovsky : le cadmium et le plomb à oscillogrammes symétriques captent à la fois les deux électrons, au contraire le zinc un seul et le cuivre un seul aussi, car on peut mettre en évidence deux paliers successifs.

Comme les fréquences limites sont déterminées à 50 C/sec près environ, la concordance entre les valeurs calculées et les valeurs observées est très satisfaisante.

CONCLUSION

L'ensemble de ce travail souligne une certaine analogie entre les processus de décharge des ions en polarographie normale et en polarographie avec oscillographe, analogie qui réside essentiellement dans le fait que la diffusion joue un rôle prépondérant : de même qu'elle définit la hauteur de la vague polarographique, il semble qu'elle détermine la largeur du palier oscillographique et sa fréquence limite.

D'autre part, le processus de décharge à l'électrode lui-même apparaît comme extrêmement rapide par rapport à la vitesse de variation du potentiel en oscillographie, cependant certaines réactions secondaires telles que les réactions de dismutation n'ont pas le temps de se produire, de sorte que différents degrés de réduction ou d'oxydation de certains ions polyvalents peuvent être mis en évidence sur les oscillogrammes. La différence entre les potentiels auxquels se produisent deux paliers permet alors de calculer l'énergie libre de certaines réactions comme les réactions de dismutation, et, par analogie, la variation du potentiel de demi-palier de ces mêmes ions, qui a lieu lorsqu'on superpose un courant alternatif en polarographie, doit correspondre à l'énergie nécessaire au réarrangement interne de ces ions entre deux stades de décharge ou d'ionisation.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(1) Heyrovsky J., — *Chem. Listy*, 1941, **35**, 155.
(2) Heyrovsky J. — *Ost. Chem. Z.*, 1947, **48**, 24.
(3) Heyrovsky J. et Forejt J. — *Z. Phys. Chem.*, 1943, **193**, 77.
(4) Heyrovsky J., Sorm F., Forejt J. — *Coll. Trav. Tchécoslovaques*, 1947, **12**, 11.
(5) Matheson L. A., Nichols N. — *Trans. Electr. Soc.*, 1938, **73**, 193.

DISCUSSION

Professeur E. Darmois. — Dans les oscillogrammes de Mme Fournier, la montée du potentiel de la goutte doit être due à l'adsorption des ions sur l'électrode. Dans les recherches de Bowden et Rideal (1928), on avait déterminé la quantité *dq* d'électricité

qui circule lors de l'augmentation dV de la tension cathodique. Le chiffre obtenu a été signalé par Mlle Sutra dans sa communication ; c'est 6 microcoulombs : cm^2 pour 1 volt. Bowden et Rideal croyaient que ce courant correspondrait au dépôt de l'hydrogène ; il est plus normal d'admettre qu'il s'agit seulement de la constitution de la couche double. Le dépôt électrochimique ne commencerait qu'après. Cette conception est d'accord avec les résultats de Mme Fournier et avec ceux postulés dans le travail de Mlle Sutra.

Mme Fournier. — Je remercie M. le Professeur Darmois de l'intérêt de ses remarques dont je tiendrai compte pour mes recherches ultérieures. Elles sont d'ailleurs parfaitement en accord avec les résultats que j'ai obtenus.

M. Van Rysselberghe. — On a trop l'habitude en polarographie de considérer les ondes comme symétriques par rapport au point mi-onde. Ceci n'est pas toujours le cas, comme l'analyse différentielle des ondes par voie géométrique ou expérimentale le montre aisément. Les conclusions basées sur l'équation d'une onde symétrique (notamment en ce qui concerne le nombre apparent d'électrons consommés) peuvent donc souvent être inexactes.

Les résultats de Mme Fournier, notamment en ce qui concerne l'ion zinc, sont semblables à ceux de M. Delahay obtenus dans mon laboratoire par une méthode oscillographique différente.

EFFETS MÉCANIQUES SUPERFICIELS EN ÉLECTROLYSE PAR ÉTINCELLES*

par Pierre BARRET

SOMMAIRE

En électrolyse par étincelles, la surface de la solution se comporte différemment selon qu'elle est frappée par l'étincelle anodique ou par l'étincelle cathodique. Dans ce dernier cas, elle conserve sa stabilité. Au contraire, l'impact de l'étincelle anodique engendre des vibrations de plus ou moins grande amplitude et provoque la pulvérisation de la surface liquide.

Quoique les deux effets paraissent liés, nous nous occuperons dans cette note spécialement du second.

L'intérêt présenté par ce phénomène, déclenché par le passage des électrons de la phase ionisée liquide à la phase ionisée gazeuse réside essentiellement dans ses rapports avec la structure de la solution. Pour un électrolyte donné, la masse de solution pulvérisée est proportionnelle à la quantité d'électricité négative qui traverse l'étincelle dans le sens solution-électrode extérieure, quels que soient la tension utilisée et l'intensité du courant, continu ou alternatif. La constante de proportionnalité K à une température donnée dépend de la nature de l'électrolyte et est fonction de sa concentration.

INTRODUCTION

Depuis la première expérience d'électrolyse par étincelles due à Faraday en 1836 (1), les nombreux spectroscopistes qui ont utilisé l'étincelle comme moyen d'analyse des solutions n'ont pu manquer d'apercevoir ce phénomène, d'autant plus qu'à la lumière des travaux actuels, on constate que les « fulgurateurs » qu'ils avaient mis au point, telle la cupule de Demarçay ou le dispositif de de Gramont (2, 3) étaient conçus de manière à favoriser, consciemment ou non, la pulvérisation de la solution, responsable, d'après P. Jolibois, de l'apparition du spectre métallique dans l'étincelle (4). Il faut en effet attendre les travaux de P. Jolibois pour que le phénomène soit nettement signalé et ses relations avec l'émission du spectre métallique par l'étincelle bien mises en évidence. Ce spectre ne serait pas dû à des ions sortant de la solution sous l'effet du champ électrique intense régnant dans l'étincelle, mais aux fines gouttelettes pulvérisées prises dans le canal de la décharge (5 à 12).

Cependant, à notre connaissance, aucun travail visant à établir le mécanisme de cette pulvérisation et ses relations avec la structure de la solution n'a été fait.

* Travail fait au Centre de Recherches Scientifiques Industrielles et Maritimes de Marseille.

Principaux aspects du phénomène

Du point d'impact de l'étincelle anodique, jaillit un brouillard formé de gouttelettes microscopiques qui sont des fragments de la solution dont ils contiennent tous les solutés, électrolytes ou non avec les mêmes concentrations. L'on ne saurait donner une idée plus précise de l'aspect de ce brouillard qu'en le comparant au jet émis par les habituels pulvérisateurs à insecticides. Les particules sont animées d'une grande vitesse initiale dirigée perpendiculairement à la surface liquide. Cette vitesse s'amortit par suite de la résistance de l'air et le brouillard formé reste en suspension.

L'étude de la structure de cet aérosol a été faite par la méthode de Demon (13). Le diamètre le plus fréquent des gouttelettes est de l'ordre du micron :

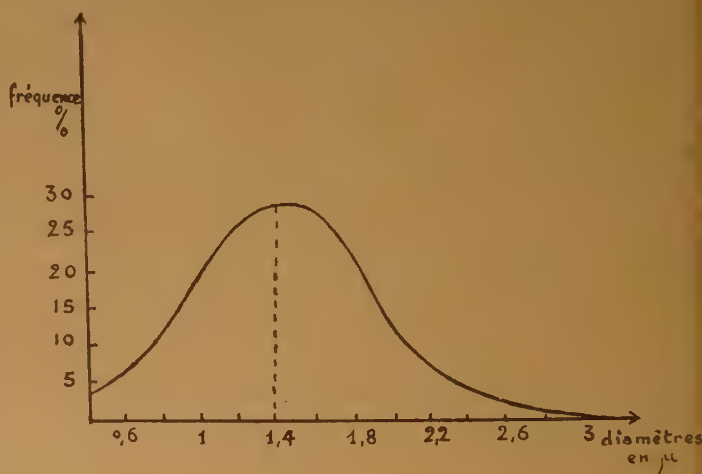


Fig. 1.

La répartition des fréquences en fonction des diamètres.

85 % des gouttelettes ont un diamètre compris entre 0,5 μ et 1,5 μ (fig. 1).

Lorsque l'étincelle frappe directement la surface d'une couche épaisse de solution, le phénomène ne

présente pas le même aspect que lorsque la solution est étendue en couche mince sur une lame de matière isolante (verre, porcelaine) ou absorbée par capillarité dans un matériau poreux (verre fritté). Dans le premier cas, l'intensité de la pulvérisation est beaucoup plus faible [14], la surface est très instable, violemment agitée et des projections simultanées de grosses gouttes rendent l'étude quantitative du phénomène très difficile.

Au contraire, dans le second cas, qu'on appellera pour faciliter la distinction électrolyse par étincelles hétérogène, le phénomène présente une grande régularité et les expériences sont reproductibles à 2 ou 3 % près. Dans la suite de ce mémoire, sauf spécification, les résultats donnés correspondront à des mesures faites de cette manière.

Caractères principaux

1°) Le caractère le plus frappant de ce phénomène est son interdépendance avec la structure de la solution électrolytique.

Lorsqu'on soumet à des essais identiques des solutions de normalités croissantes d'un même électrolyte, la résistance propre de la solution étant toujours négligeable en comparaison de la résistance du circuit, la vitesse de la pulvérisation, c'est-à-dire la masse de liquide pulvérisée par unité de temps, est fonction de la concentration.

Avec de l'eau distillée, on ne peut déceler de pulvérisation quelle que soit l'intensité du courant mise en jeu ; par contre, l'échauffement de l'eau est très grand.

Tant que la conductivité de la solution est inférieure à 10^{-4} mhos, il n'est pas possible de déceler de pulvérisation autrement que par l'émission d'un spectre métallique peu intense par la base de l'étincelle.

La formation d'un brouillard n'est directement observable en lumière diffusée qu'avec des solutions de conductivité spécifique $\sigma_{18°} = 100.\ 10^{-4}$ ohms.

Elle est extrêmement active pour des conductivités de l'ordre de $2.000.\ 10^{-4}$ ohms.

Ces valeurs moyennes correspondent à des solutions très diluées, moyennement concentrées et fortement concentrées d'électrolytes forts. On voit que l'effet de pulvérisation est essentiellement une propriété des solutions concentrées d'électrolytes forts.

Le domaine des tensions normalement utilisées s'étend de 2.000 à 10.000 volts et celui des intensités de 5 à 100 mA.

Nous donnons, à titre d'exemple, les courbes relatives à la pulvérisation de solutions aqueuses de ClH de normalités comprises entre N/4 et 4N, pour des intensités de 5 à 50 mA et sous une tension maximum de 10.000 volts.

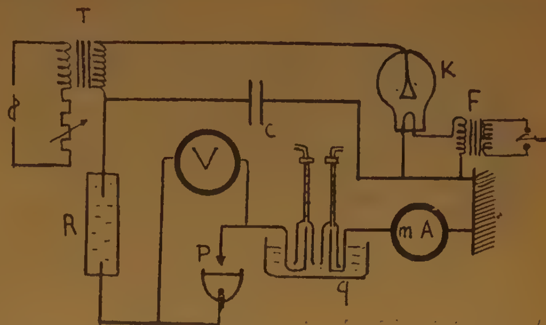


Fig. 2 : Schéma de l'installation haute-tension.

T : transformateur H T ; K : kénotron ; R : résistance liquide ; F : transfo de chauffage du filament ; P : appareil de pulvérisation ; q : coulombmètre.

Le courant est fourni par un transformateur alimenté au primaire par du courant 110 V, 600 p/sec. Le courant haute tension est redressé à l'aide d'un kénotron et filtré par un condensateur de 1 μ F en dérivation aux bornes du circuit d'utilisation qui comprend une résistance liquide de 100.000 ohms, l'appareil de pulvérisation, un voltmètre à eau acidulée, un milliampèremètre à cadre mobile et un voltmètre électrostatique (fig. 2). La cellule de pulvérisation (fig. 3) est un appareil à circulation continue de même principe que celui dont se sert P. Jolibois pour l'étude du spectre de l'étincelle [7]. La surface liquide est continuellement renouvelée et la température maintenue constante à l'aide d'un thermostat. On verse dans cet appareil 50 cm³ de la solution à expérimenter. Le volume du liquide pulvérisé est compensé par l'écoulement d'une burette.

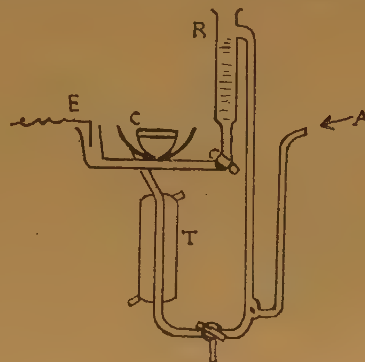


Fig. 3 : L'appareil à pulvérisation.

A : injection d'air pour la circulation du liquide ; R : réservoir; C : cellule ; E : électrode ; T : réfrigérent.

La vitesse de pulvérisation $u = \rho \frac{\Delta V}{\Delta t}$ est expri-

mée en grammes par minute ; la distance des électrodes est de 4 mm. La pulvérisation est faite sur verre fritté n° 3 Pyrex (ρ = masse spécifique. ΔV = volume pulvérisé).

$u = \rho \frac{V\Delta}{\Delta t}$ Solutions ClH	$\frac{N}{4}$	$\frac{N}{2}$	N	$\frac{3N}{2}$	2N	$\frac{5N}{2}$	3N	$\frac{7N}{2}$	4N	Intensités I mA.
100 u	17	28	38	46	52	60	61,5	62	63	10
100 u	35	57	82	97	106	110	113	121	124	20
100 u	52	87	120	142	160	168	173	180	184	30
100 u	70	115	163	192	214		236	242	245	40

Les courbes (fig. 4) représentant la variation de u en fonction de la normalité pour l'acide chlorhydrique dans des conditions électriques identiques montrent que l'intensité du phénomène est commandée par la présence de plus ou moins d'ions en solution ainsi que par l'intensité du courant qui traverse la solution.

Toutefois, l'allure de ces courbes dépend de la nature de l'électrolyte. Le groupe des acides forts se caractérise qualitativement et quantitativement par une variation de u en fonction de la concentration tout à fait semblable à celle de ClH. Il n'en est pas de même pour les sels ni pour les bases. La courbe relative à ClK par exemple est approximativement une droite (fig. 4). Celle relative à KOH a une courbure.

Il est également intéressant d'établir ces courbes en fonction de la conductivité spécifique (fig. 5) ; on voit, contrairement à ce qu'on aurait pu supposer, que des solutions présentant la même conductivité spécifique peuvent conduire à des vitesses de pulvérisation très différentes. Ainsi, une solution normale de ClK de conductivité $\sigma_{18^o} = 982.10^{-4}$ mhos et une solution 0,32 normale de ClH de même conductivité donnent les résultats suivants :

Int. mA.	u_{KCl}	u_{HCl}	$\frac{u_{ClK}}{u_{ClH}}$
10	0,4	0,2	2
20	0,815	0,4	2,03
30	1,22	0,62	1,99
40	1,64	0,8	2,04

A conductivité spécifique égale, la vitesse de pulvérisation est environ double pour ClK N/1 que pour ClH 0,32 N.

Nous ne disposons pas encore d'un assez grand nombre de résultats expérimentaux pour établir une relation entre la vitesse de pulvérisation et la concentration de l'électrolyte en solution. Par contre une loi a pu être établie qui relie très simplement

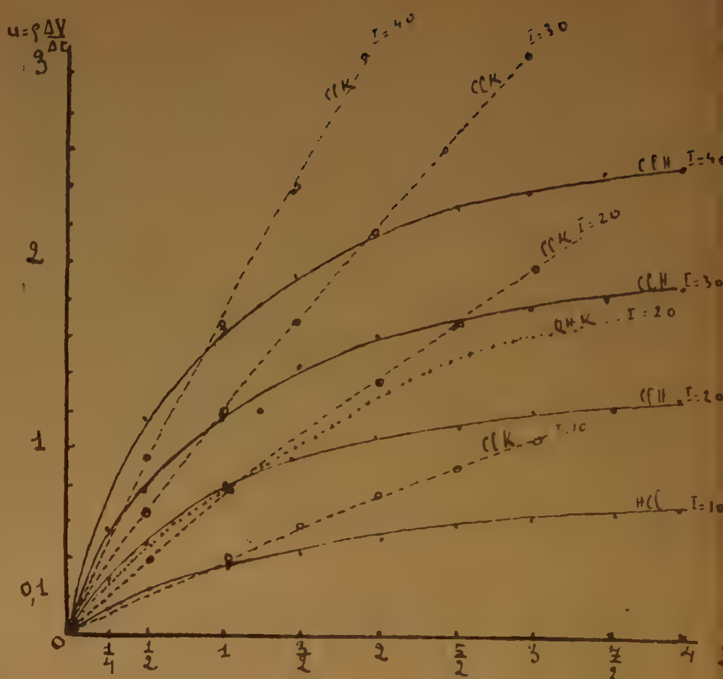


Fig. 4.

Courbes u = f (c)

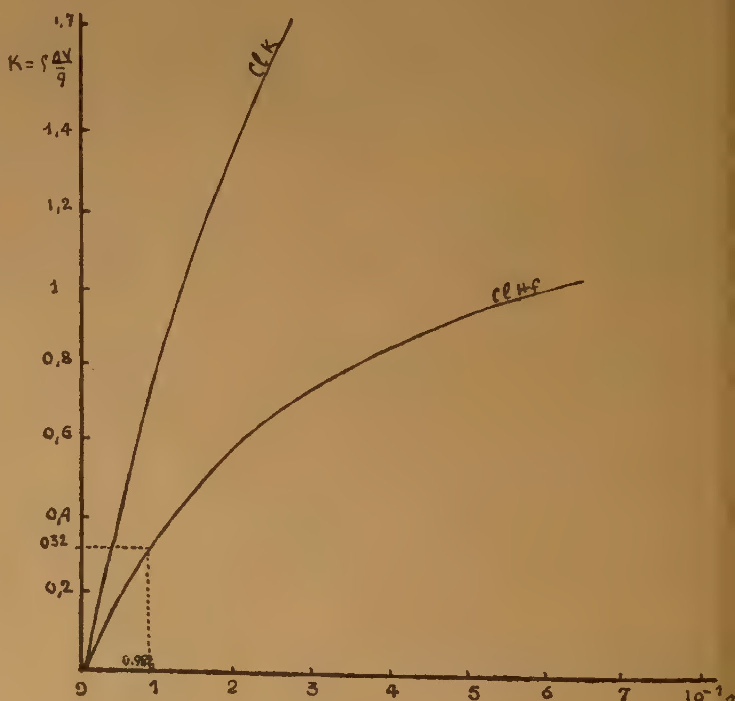


Fig. 5.

Courbes u = g(σ).

la masse de solution pulvérisée à la quantité d'électricité négative qui traverse l'étincelle dans le sens solution électrode extérieure.

2°) Le phénomène est lié au passage des électrons de la phase liquide à la phase gazeuse. Mais il faut remarquer que si cette condition est nécessaire, elle n'est pas suffisante, puisque ce transfert des charges des ions en solution aux ions gazeux s'effectue bien, sans entraîner de pulvérisation notable dans le cas des solutions faiblement conductrices. L'expérience montre qu'un bilan peut être établi entre la quantité d'électricité négative qui a quitté la solution et la masse de liquide pulvérisé, indépendamment des conditions électriques d'intensité et de tension, du moins, entre certaines limites (16). Ce bilan se traduit par un paramètre K caractéristique à une température déterminée d'un électrolyte donné en solution aqueuse d'une certaine concentration. La loi peut se mettre sous la forme :

$$K(c, t) = \rho \frac{\Delta V}{\overline{q}}$$

où c est la concentration de l'électrolyte, t la température, ρ la masse spécifique, V le volume liquide pulvérisé et $\overline{q}$ la quantité d'électricité négative qui traverse la solution et par suite l'étincelle dans le sens solution-électrode extérieure. La valeur de K est ainsi relative à un électrolyte particulier. La vérification de cette loi s'effectue à 2 ou 3 % près sur tous les électrolytes en utilisant la même technique qu'au paragraphe précédent ; en courant continu, les quantités d'électricité sont directement mesurées à l'aide d'un voltamètre à eau acidulée. En courant alternatif, on branche aux bornes d'une résistance d'un ohm en série sur le circuit une dérivation comprenant un redresseur et un galvanomètre étalonné en courant continu. Voici, à titre d'exemple, les résultats obtenus avec une solution 1,618 N de ClNa de conductivité spécifique $\sigma_{18°} = 982.10^{-4}$ mhos, de masse spécifique $\rho = 1{,}061$ g/cm³, sur verre fritté n° 3 Pyrex :

Tension max.	Intens. mA.	Durée (t/min.)	q élec. coulb.	Vol. V pulv. cm³	$\frac{\rho \Delta V}{\Delta t}$	$K = \frac{\rho \Delta V}{q}$
10.000 V	10	10	6,03	4,3	0,455	0,76
θ = 18° c	20	5	6	4	0,85	0,71
	30	5	8,95	6,1	1,29	0,72
Dist. des élec.	40	5	12	7,9	1,68	0,70
2 mm.	50	5	15	9,8	2,08	0,70
Tens. max.	10	10	5,95	3,9	0,415	0,70
10/000 V	20	5	6,01	4,1	0,87	0,725
Dist. des élec.	30	5	9	5,9	1,25	0,70
4 mm.	40	5	12,1	8	1,7	0,71
	50	5	15	10,1	2,15	0,715
	60	5	17,9	12	2,56	0,712

Tension max. 7500 V ; dist. électr. 3 mm. Moyenne : 0,72
» 5000 V ; » » 2 mm. » 0,705
Courant variable au hasard au cours du temps » 0,725

En courant alternatif 600 *p/sec par rapport à la quantité d'électricité négative sortant de la solution :* 0,73.

Le paramètre K ne sépare pas évidemment les variables mécaniques telles que la tension superficielle et la viscosité des variables purement électrochimiques; mais, sur ce point, nous ne disposons pas encore de résultats certains.

3°) Généralité du phénomène : *a)* Son existence n'est pas limitée aux solutions aqueuses : un effet comparable est obtenu avec d'autres solvants : la pulvérisation d'une solution alcoolique de potasse sous atmosphère inerte est très intense. Des essais quantitatifs sur de telles solutions seraient évidemment d'un très grand intérêt.

b) De même la nature de l'atmosphère dans laquelle éclate l'étincelle ne paraît pas avoir d'influence notable. Des expériences ont été faites dans l'oxygène, l'azote, l'acétylène, le gaz d'éclairage, le gaz carbonique.

c) Les variations de pression modifient la décharge conformément à la loi de PASCHEN et par suite la vitesse de pulvérisation ; mais celle-ci se produit toujours dans un intervalle de pression allant de 4 cm de mercure à 10 atmosphères et si nous avons dû limiter là nos expériences, rien ne laissait prévoir qu'elle ne s'étendrait pas sur un intervalle de pression beaucoup plus grand.

Conclusion. — Nous ne pensons pas que la dissymétrie du phénomène présenté dans cette note, c'est-à-dire le fait qu'il n'apparaît que pour un sens bien déterminé du courant, doive être interprétée comme un effet spécifique des ions négatifs dans la solution, mais plutôt comme une simple conséquence de la structure dissymétrique de l'étincelle se traduisant en particulier par une valeur élevée de la chute cathodique et une forte concentration du champ dans l'espace cathodique au voisinage de la surface de la solution. Nous ne pensons pas non plus qu'il implique un mécanisme spécial pour la décharge des ions aux électrodes ni pour l'étincelle ; mais il est possible que cet effet traduise expérimentalement ces mécanismes et que la connaissance de son processus que nous essayons d'établir apporte des précisions nouvelles sur la structure des solutions concentrées d'électrolytes forts et sur le comportement des charges traversant la surface en électrolyse par étincelle.

P. BARRET,
Attaché de Recherches au C. N. R. S.
Centre de Recherches Scientifiques,
Industrielles et Maritimes.
66, *rue Saint-Sébastien, Marseille.*

Marseille, le 11 février 1951.

BIBLIOGRAPHIE

(1) *Faradays Diary*, vol. III, p. 55, n° 3307 et 3308, 4 juil. 1836.
(2) *Eléments de spectrographie*, G. Monnot, Dunod, p. 24 et suiv.
(3) De Gramont. — *C. R.*, 145, 1170, 1907.
(4) P. Jolibois. — *C. R.*, 202, 1936, p. 400.
(5) Jolibois. — *C. R.*, 1935, 200, p. 1469.
(6) Jolibois et Bossuet. — *C. R.*, 1936, 203, 1947.
(7) Jolibois et Bossuet. — *C. R.*, 1937, 204, 1189.
(8) Jolibois. — *Ber.*, 1938, 3, 73.
(9) Jolibois. — *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5[5], 1245 et 1429.
(10) Jolibois et de Beco. — *C. R.*, 1936, 202, 1496.
(11) Jolibois. — *Z. anorg. Chem.*, 1938, 236, 121.
(12) De Beco. — *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5[5], 5.
(13) E. Brun, L. Demon, M. Vasseur. — *C. R.* n° 21, 1947 p. 1518.
(14) P. Barret. — *C. R.*, 227, 1948, p. 1212.
(15) P. Barret. — *C. R.*, 232, 1951, p. 58.

SUR L'EFFET DE TEMPÉRATURE DES DEMI-ÉLÉMENTS

par M. BONNEMAY
Institut de Chimie - Paris

SOMMAIRE

On rappelle une méthode de détermination des effets de température des demi-piles qui permet d'éliminer les potentiels de jonction de température.

On expose les vérifications expérimentales qui valident la méthode.

On décrit ensuite les résultats obtenus pour diverses électrodes : hydrogène, cuivre, cadmium, zinc et amalgames de ces différents métaux.

La connaissance de l'effet de température d'une électrode permet de calculer la variation d'entropie de la réaction



$$\underset{\text{solide}}{M^{n+}} \rightarrow \underset{\text{dissous}}{M^{n+}} + ne$$

un tableau des grandeurs trouvées est donné.

La comparaison de ces nombres ne fait pas apparaître de relation simple entre la variation d'entropie de la réaction précédente et la nature chimique des ions, cela est vraisemblablement dû à ce que l'entropie de solvatation est comprise dans la grandeur mesurée.

On indique enfin une application de la méthode à la mesure des potentiels de jonction de température entre deux solutions de même composition.

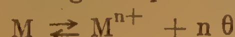
Dans une publication antérieure, on a exposé une méthode nouvelle permettant de déterminer. par des mesures de f. e. m., l'effet de température à activité constante d'une électrode unique.

Depuis, l'application de la méthode a été faite à différents cas :

— Electrode à hydrogène, de cadmium, cadmium amalgamé, cuivre solide, cuivre amalgamé à différentes concentrations, zinc et zinc amalgamé à différentes concentrations.

Le but de la présente communication est d'exposer les résultats obtenus et de montrer dans quelle mesure ils vérifient les considérations théoriques à partir desquelles la méthode de détermination a été échafaudée, ainsi que d'en donner des applications.

La connaissance de l'effet de température d'une électrode unique permet en particulier de calculer la variation d'entropie de la réaction ionique dont l'électrode est le siège et que nous écrivons



$$M \rightleftarrows M^{n+} + n\,\theta$$

et d'apporter quelques précisions sur les grandeurs thermodynamiques qui caractérisent le processus d'établissement du potentiel d'électrode. Enfin, on signalera également une application secondaire de la méthode à l'étude des potentiels de jonction.

Il a paru nécessaire, pour la clarté de l'exposé, de rappeler aussi brièvement que possible le principe des mesures, ainsi que les vérifications expérimentales qui permettent d'en valider les résultats.

Quand on oppose deux électrodes semblables placées dans deux thermostats différents et reliées entre elles par un pont à robinet, et que l'on fait varier systématiquement la température d'un des thermostats (chaud), on constate que la force électromotrice de la pile ainsi constituée, d'abord nulle, prend des valeurs croissantes et augmente, du moins dans tous les cas étudiés jusqu'à présent, linéairement en fonction de la différence de température ΔT qui existe entre les deux thermostats.

La pente de la droite représentative est ce que nous appellerons le coefficient de température ***brut*** de la pile.

Ce coefficient doit être corrigé de l'erreur due à la dilatation de la solution et, dans le cas de l'électrode à hydrogène, de celle qui provient de la variation de de la pression d'hydrogène.

On effectue également les corrections dues aux effets thermoélectriques des contacts métal-métal du circuit, qui sont d'ailleurs sensiblement négligeables.

On obtient ainsi le coefficient de température corrigé γ_c qui se présente comme la somme de deux termes.

1° Le coefficient vrai $\dfrac{dE}{dT}$ qui ne dépend que de l'électrode et de l'activité des ions de l'électrolyte. C'est la grandeur que l'on cherche.

2° Le coefficient de température $\dfrac{d\Psi}{dT}$ de la jonction liquide/liquide, constituée ici par deux électrolytes semblables aux températures T et $T + \Delta T$ respectivement.

L'étude expérimentale de γ_c montre que si l'on ajoute aux deux solutions des sels alcalins, ou des acides ayant le même anion que l'électrolyte principal, en maintenant l'activité du cation étudié, on

observe une variation de γ_c et que la courbe représentant γ_c en fonction de la concentration en anion passe généralement par un point à tangente horizontale, pour une certaine concentration de l'anion. De plus la valeur de γ_c soit γ_m qui correspond à ce point de tangente nulle ne dépend que du cation du sel ajouté.

En un tel point, et au second ordre près, γ_m est indépendant de la concentration en anion, comme il est également indépendant des cations des sels ajoutés, on doit conclure qu'il ne dépend que de la concentration du cation de l'électrolyte principal.

Autrement dit, en ce point γ_m, on a la relation :

$$\gamma_m = \frac{dE}{dT} + \frac{d\Psi}{dT} = \frac{dE}{dT} + \varphi\,(M^+)$$

l'expression $\varphi\,(M^+)$ caractérisant le potentiel de jonction de température dû uniquement aux cations de l'électrolyte principal. Ce potentiel est alors calculable d'une manière suffisamment approchée à partir de la théorie, et à partir de l'expression précédente on peut tirer la grandeur recherchée, soit :

$$\frac{dE}{dT} = \gamma_m - \varphi = \gamma_v$$

si l'effet de température ainsi déterminé est bien celui de l'électrode unique, il doit posséder un certain nombre de propriétés bien déterminées.

1°) Il doit être indépendant de l'anion, c'est-à-dire que sa détermination effectuée dans un bain de phosphate, de nitrate, de chlorure ou sulfate doit conduire au même résultat.

2°) Il s'agit de l'effet de température *à activité constante,* c'est-à-dire corrigé de la variation de l'activité du cation avec la température, il en résulte qu'il peut s'exprimer par :

$$\frac{dE}{dT} = \frac{dE_0}{dT} + \frac{R}{nF} \ln M^{n+}$$

c'est-à-dire que si l'on porte en ordonnée $\log M^+$ et en abscisse $\frac{dE}{dT}$ déterminé comme il a été dit, on doit obtenir une droite de pente $\frac{R}{nF}$.

Or l'expérience montre que telles sont bien dans tous les cas les propriétés de la grandeur $\frac{dE}{dT}$ calculée par notre méthode.

On est donc fondé à penser qu'elle est correcte et qu'elle conduit bien à la détermination de l'effet de température *à activité constante d'une électrode unique.*

On pourrait objecter qu'il serait possible que le nombre calculé différât d'une *valeur fixe* de la valeur réelle, mais l'existence d'un tel écart, constant, indépendant de toutes les conditions de l'expérience paraît absolument invraisemblable.

RÉALISATION PRATIQUE DE LA MÉTHODE

Mesures. — Les électrodes sont placées dans de petits récipients de verre communiquant entre eux par des ponts à robinets et placés dans des thermostats à eau (fig. 1, 2).

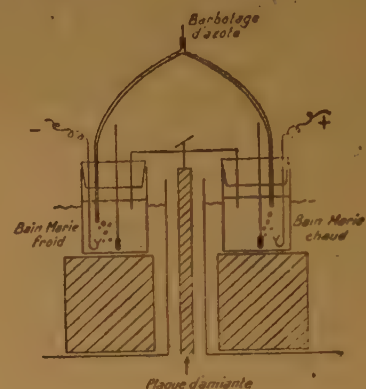


Fig. 1.

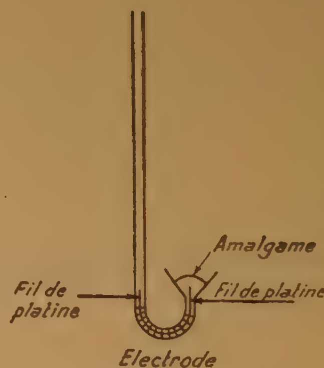


Fig. 2.

La température de ces thermostats est repérée à l'aide de thermomètres au 1/10 de degré, plongeant dans chaque récipient. Quand on travaille avec des amalgames, ceux-ci sont placés dans de petits tubes en U, dont les deux branches sont séparées par une soudure traversée par un fil de platine. Dans une branche se trouve l'amalgame étudié, dans l'autre, la plus longue, dont l'extrémité débouche en dehors du vase à électrode, on met du mercure et on réalise le contact avec un fil de cuivre.

On a déjà indiqué que l'effet de température de ce contact métal/métal était dans nos expériences négligeable devant les variations de f. e. m. mesurées.

Le volume d'amalgame est choisi sensiblement égal à celui du récipient thermométrique, de telle sorte que la vitesse d'échauffement soit la même. De manière à observer toujours à l'équilibre de température, on commence par chauffer l'un des thermostats, puis on coupe le courant de chauffage ; étant donné l'isolement calorifique du thermostat, la température baisse très lentement et les mesures sont alors exécutées. La vitesse de variation de température est environ de 3 degrés à l'heure ; dans ces conditions, on peut admettre que les différentes parties de demi-piles sont toutes à même température.

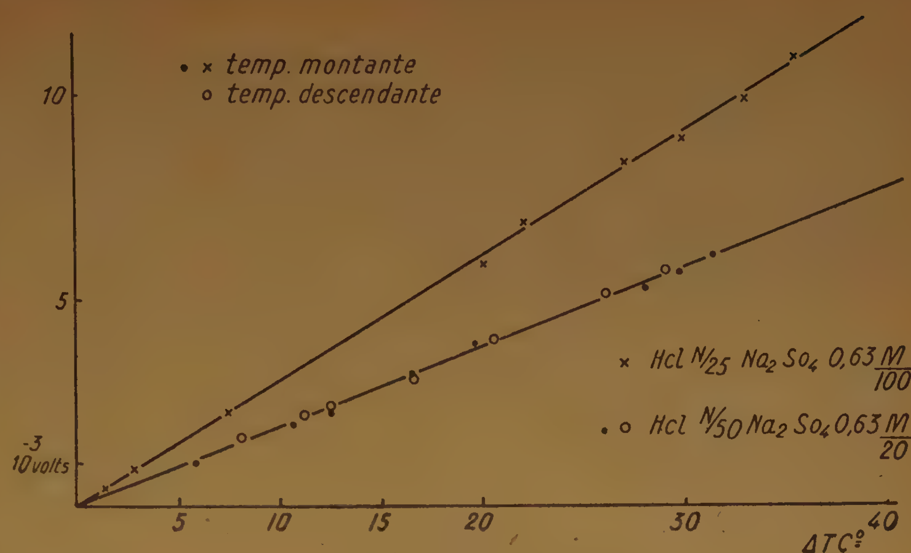


Fig. 3a

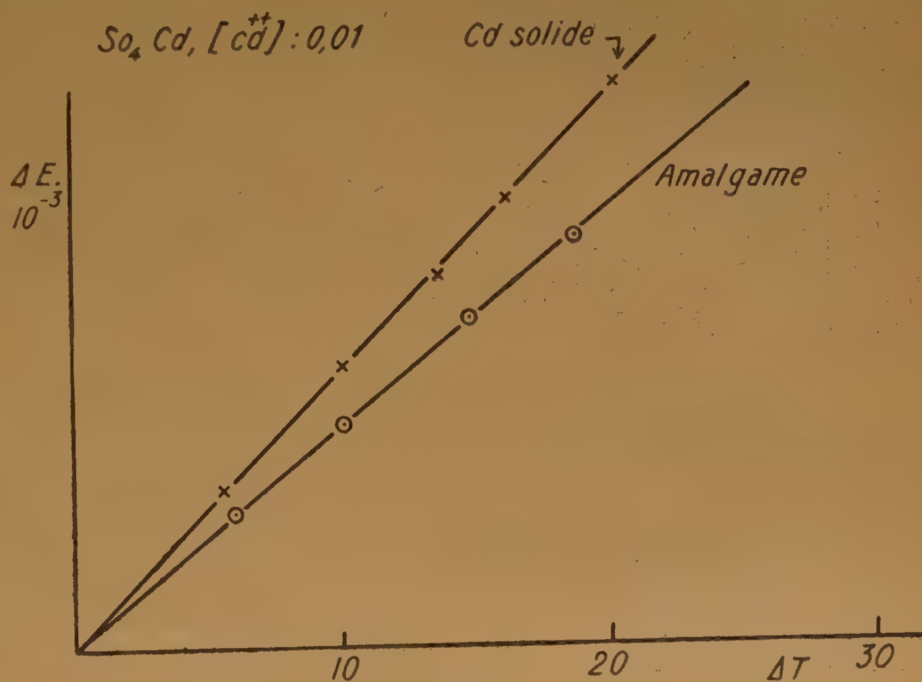


Fig. 3b

Les électrodes. — Dans le cas de l'hydrogène, sont constituées par du platine platiné, dans la solution classique d'acide chloroplatinique additionnée d'une petite quantité d'acétate de plomb. Elles sont baignées par des bulles d'hydrogène. Cet hydrogène passe dans un tube assez long immergé dans le thermostat de telle sorte que sa température soit la même que celle de la solution.

Pour les électrodes d'amalgame, elles sont préparées à partir du mercure bidistillé, dans des solutions de même composition chimique que celles dans lesquelles elles doivent être utilisées et conservées par petites portions dans la solution dans laquelle elles ont été préparées, saturée d'azote dans de petits flacons paraffinés.

On ne se sert qu'une fois de l'amalgame, qui est remplacé à chaque expérience.

Toutes ces expériences sont faites sous azote.

Ce gaz est préalablement débarrassé de son oxygène par un barbottage dans une colonne à hydrosulfite, suivie de flacons laveurs contenant de la soude et

de l'eau. On a vérifié l'absence de sulfure et d'oxygène à la sortie des flacons laveurs.

Les résultats expérimentaux sont alors les suivants : (fig. 3, a, b, c, d.)

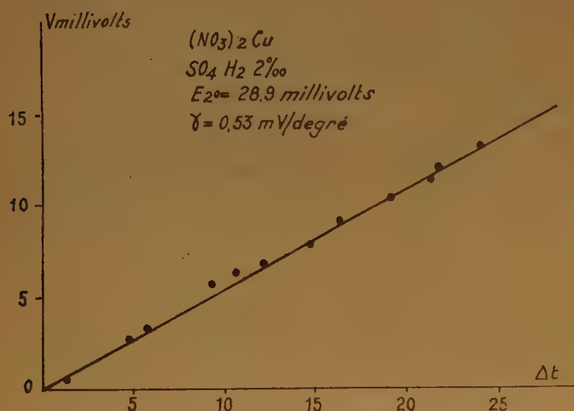


Fig. 3c

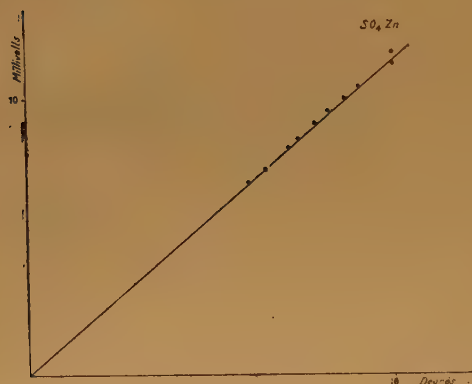


Fig. 3d

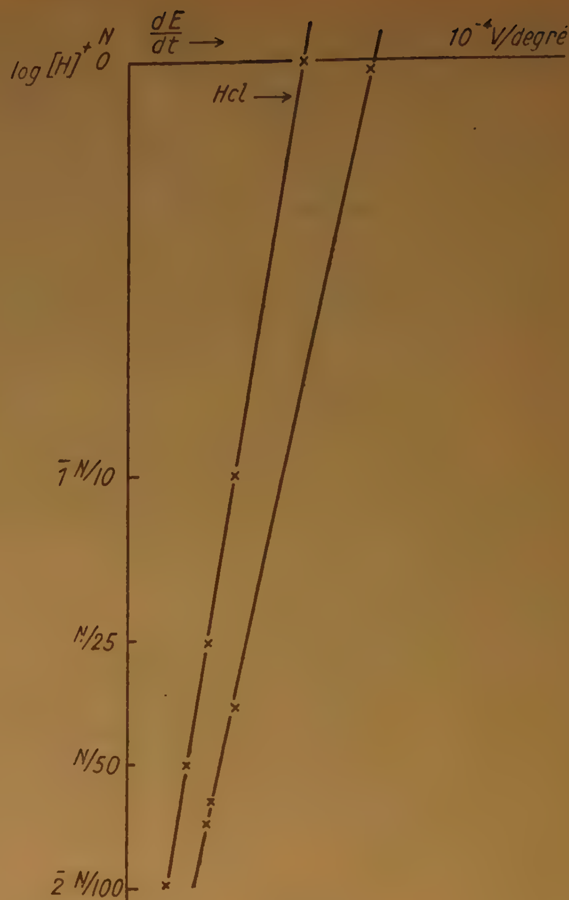


Fig. 4a

On voit sur ces figures les courbes à partir desquelles on obtient le coefficient de température expérimental. Elles sont obtenues en portant en ordonnée la variation de force électromotrice et en abscisse la variation de température. Dans les domaines de température étudiés, on voit que dans tous les cas on obtient des droites presque parfaites passant par l'origine. Les points obtenus à température ascendante et ceux obtenus à température descendante se placent sur la même droite. La pente de ces droites donne le coefficient de température.

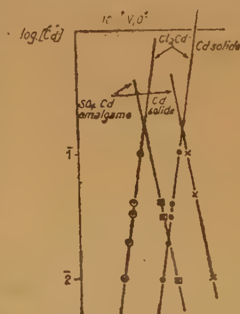


Fig. 4b

Les figures 4, a. b, montrent, dans les différents cas, la variation de l'effet de température avec l'activité du cation. On voit que les coefficients dépendent considérablement de la nature de l'anion.

La figure 5... montre la variation, à activité constante, de l'effet de température en fonction de l'addition d'une certaine quantité d'un sel alcalin ou alcalino-terreux de même anion.

Ici la figure 5 b représente le cas de l'addition de Mg Cl_2, Ba Cl_2, Na Cl, à des solutions de HCl.

On voit que l'effet d'anion est considérable, mais en revanche que l'effet des cations est tout à fait négligeable, les points obtenus avec ces différents sels mono ou bivalents se plaçant sur la même courbe.

Il convient de noter que ces courbes sont tracées à activité constante. L'addition d'un sel à la solution étudiée peut faire varier l'activité du cation expérimenté, on doit donc corriger les résultats expérimen-

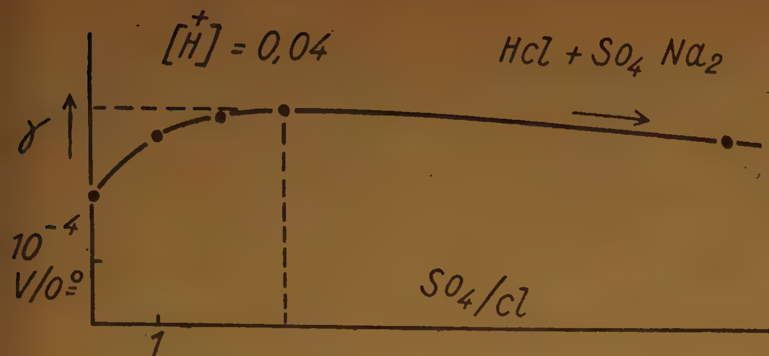


Fig. 5a

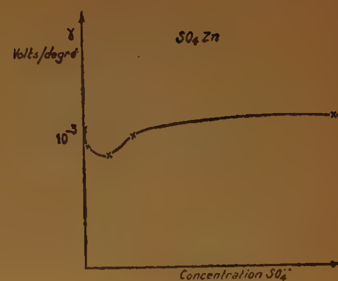


Fig. 5d

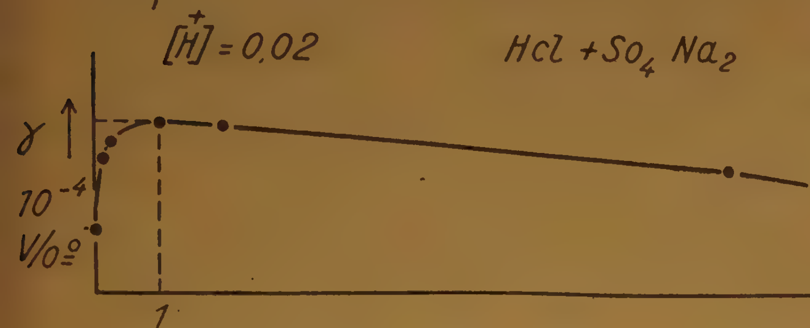


Fig. 5b

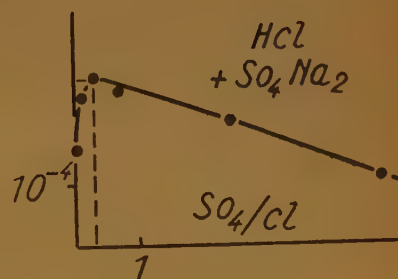


Fig. 5c

Fig. 5e Fig. 5f Fig. 5g Fig. 5h

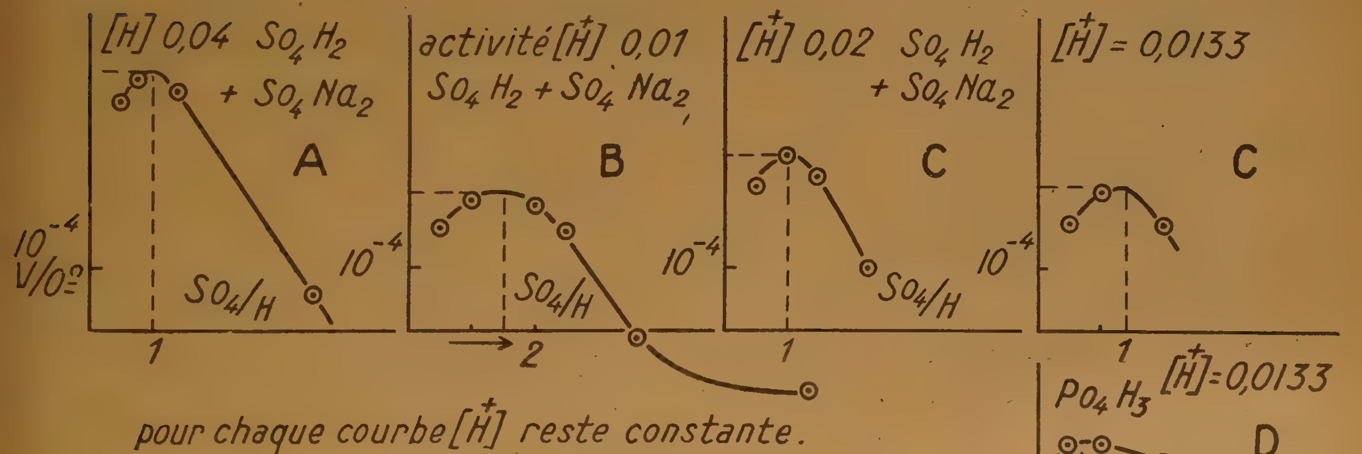


Fig. 5i

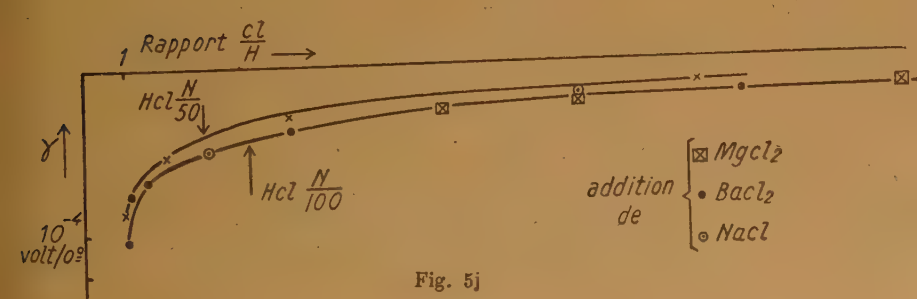
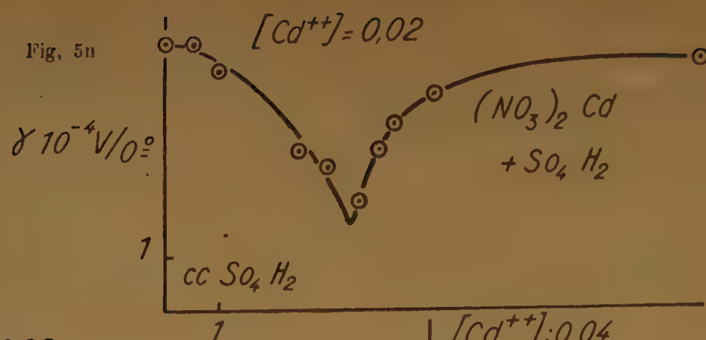


Fig. 5j



taux en utilisant les courbes de la figure 2 qui permettent pour une solution de composition chimique donnée la variation de γ avec l'activité.

Les figures 5, c, d, e, représentent les courbes obtenues par addition d'autres sels, et présentant cette fois des maxima et des minima ou des points d'inflexion, c'est-à-dire des courbes à partir desquelles l'application de la méthode qui a été rappelée dans la première partie de cet exposé peut être faite.

On remarquera qu'on a parfois ajouté un sel qui ne présente pas le même anion que celui de l'électrolyte principal. Ce fait n'introduit aucune difficulté d'ordre théorique ; si, comme on a tout lieu de penser, le potentiel de jonction liquide dû à la différence de température entre l'électrode froide et l'électrode chaude, se trouve ne plus dépendre que du cation étudié, pour les points à tangente horizontale, par suite d'une compensation entre les vitesses de diffusion des différents anions à travers la jonction, cette compensation peut aussi bien se produire entre un ion sulfate et un ion chlorure par exemple, qu'entre des ions sulfates à différentes températures, seuls.

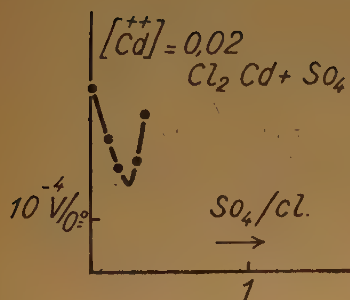


Fig. 5 o

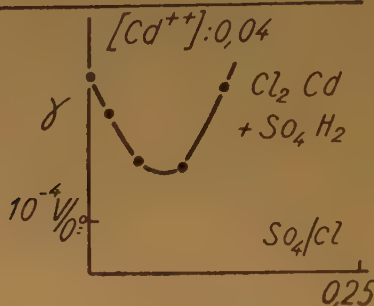


Fig. 5p

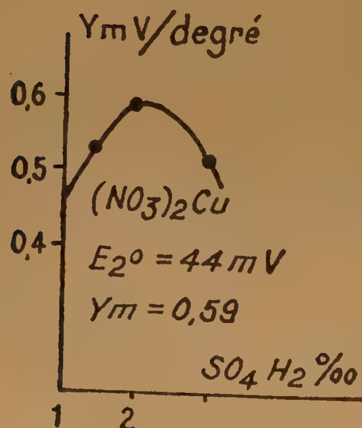


Fig. 5l

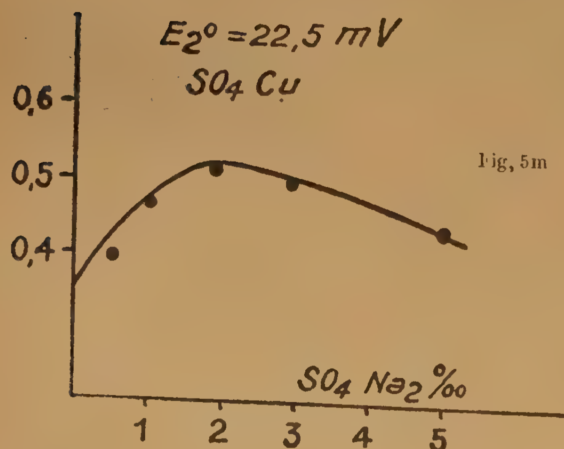


Fig. 5m

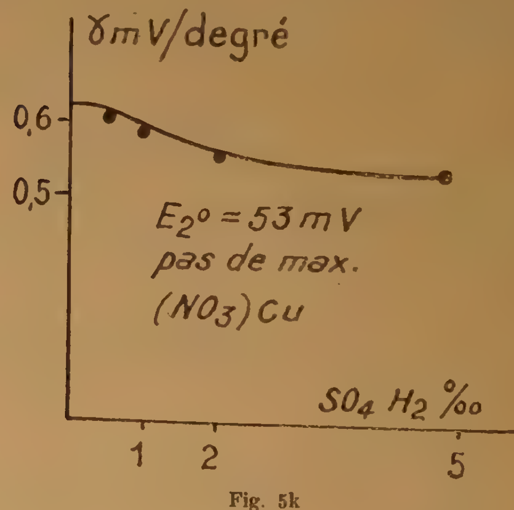


Fig. 5k

La forme des courbes $\gamma = f(c)$ change avec l'activité, et il est possible de prévoir, en considérant les variations de γ et γ_v avec l'activité, l'aspect de la courbe.

Considérons par exemple le cas du cuivre. Les variations de γ_0 et γ_v avec l'activité sont représentées à la figure (6). On constate alors que pour les

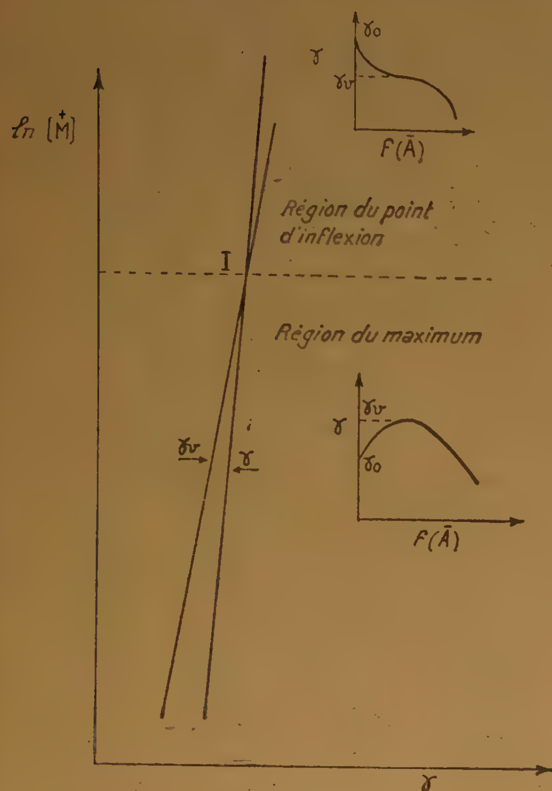
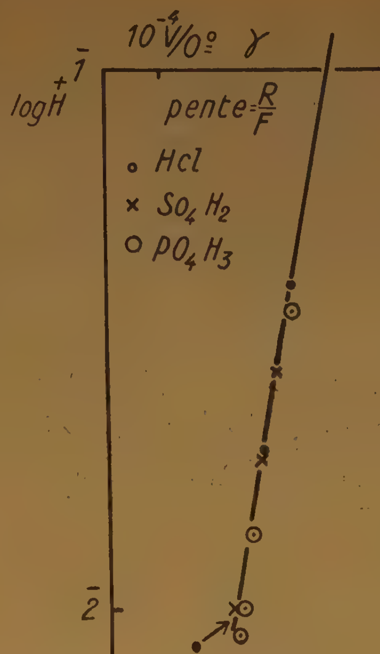


Fig. 6

activités correspondant à des points situés au-delà du point d'intersection I des deux courbes, la variation γ en fonction de la concentration de l'anion présente un point d'inflexion à tangente horizontale ; au contraire, pour des points situés pour des activités plus petites que celles qui correspondent au point I, on observe des maxima. Ce phénomène montre la continuité de l'action des ions $SO_4^{=}$ sur les valeurs de γ. Dans les cas où on observe un minimum, on observe une évolution semblable, à cela près que la courbe qui correspond aux activités plus grandes que celle qui correspond au point I, est croissante (*).

Enfin, dans un certain cas (hydrogène en particulier), on n'a pas pu observer de point d'inflexion, mais il faut remarquer alors que les variations de γ et γ_v en fonction de l'activité, se présentent



alors comme deux droites presque parallèles, ce qui rejette le point I en dehors des limites d'expérience.

Les figures 7 montrent maintenant les courbes obtenues en portant en abscisses les valeurs de γ_v qui correspondent aux points à tangente horizontale des courbes précédentes et en ordonnées les log. des activités.

Fig. 7a

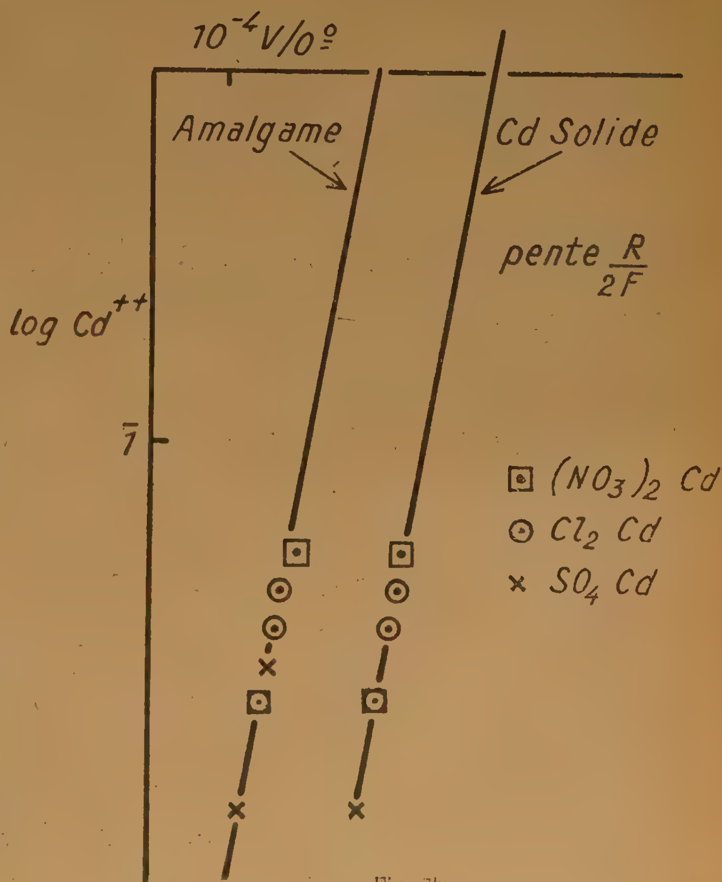


Fig. 7b

(*) Ces remarques m'ont été inspirées par M. J. Fairbank.

On remarquera :

1°) Que dans tous les cas, les pentes sont précisément celles prévues par la théorie : $\frac{R}{F}$ pour les cations monovalents, $\frac{R}{2F}$ pour les bivalents.

2°) Indépendantes de l'anion de l'électrolyte principal, — ainsi sur la figure on peut voir les points relatifs à HCl, SO_4H_2, PO_4H_3.

— sur la figure ceux relatifs à $N(O_3)_2Cd$, Cl_2Cd, SO_4Cd.

— sur la figure ceux relatifs à SO_4Cd, $(NO_3)_2$ Cd.

— enfin sur la figure, ceux se rapportant à SO_4Zn, $(NO_3)_2Zn$, avec addition de divers sels. *Dans tous les cas*, pour les γ_v convenablement corrigés, on a des valeurs absolument indépendantes de l'anion et

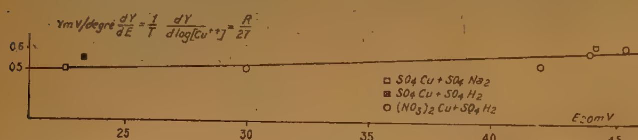


Fig. 7c

variant avec l'activité, exactement comme le prévoit la théorie. Ces grandeurs caractérisent donc, pour une solution d'activité déterminée, uniquement l'électrode.

Examinons donc comment elles varient avec la nature de ces électrodes.

Les figures 7e montrent la variation de γ_v en fonction de la concentration des amalgames. On

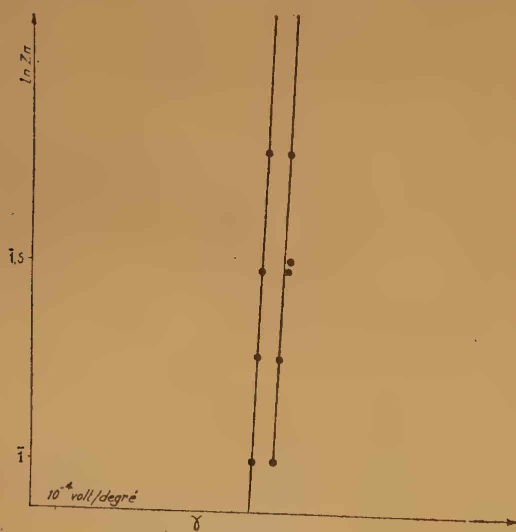


Fig. 7d

voit que dans le cas du cadmium, la différence entre l'effet de température du métal et celui de l'amalgame utilisé correspond exactement à la f. e. m. de la pile.

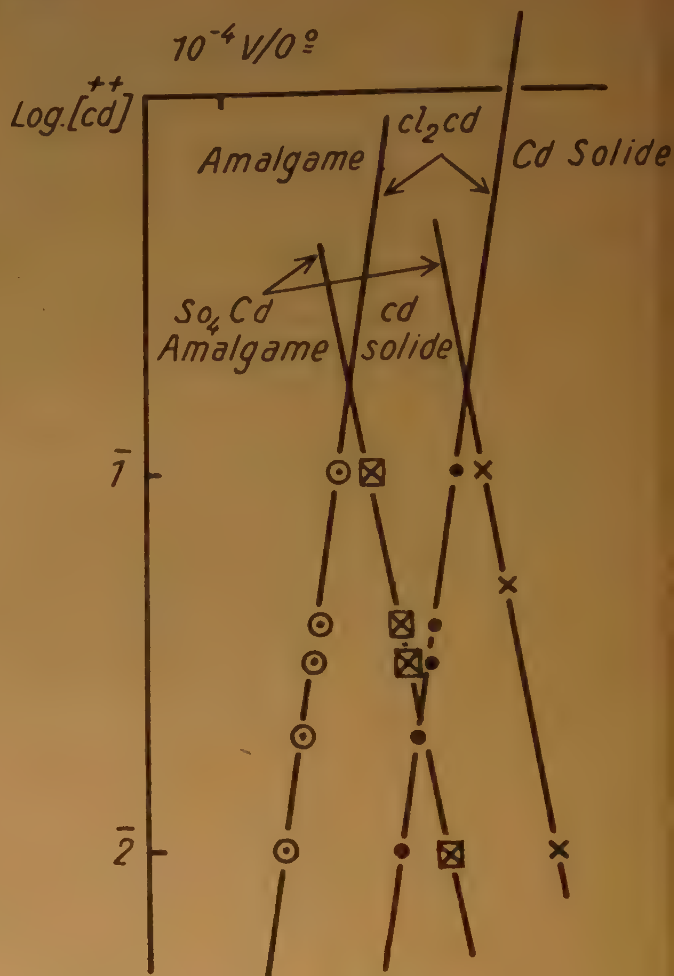


Fig. 7e

— amalgame Cd — sel Cd — Cd métallique, on a en effet :

$\gamma_{am} = 3 10^{-4}$

$\gamma_m = 4{,}56 10^{-4}$ $\Delta\gamma = 1.56 10^{-4}$ volt-degré.

$\Delta E = E^M - E_{am} = 46{,}8 10^{-3}$ volts.

à 27° C = 300^K et $\Delta\gamma = \frac{\Delta E}{300}$.

Si maintenant on examine le cas de zinc, on observe des résultats quelque peu différents. L'effet de température γ_v ne dépend plus en effet de la concentration de l'amalgame, du moins dans le domaine de concentration étudié, mais, par contre, on observe encore une variation, faible il est vrai, du

potentiel de l'amalgame en fonction de sa concentration ; c'est ainsi que l'on peut dresser le tableau suivant :

	γ_V
2,5 %	10^{-3} volt/degré
5 %	10^{-3} volt/degré
6 %	10^{-3} volt/degré
10 %	10^{-3} volt/degré
100 %	10^{-3} volt/degré

Dans le cas du cuivre, on observe encore un autre genre de résultats. L'effet de température ne dépend pas de la concentration de l'amalgame et le potentiel de celui-ci, par rapport à la solution, ne varie pas non plus d'une manière sensible.

Ces résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

	γ_V
2,5 %	0,81 10^{-3} volt/degré
5 %	0,81 10^{-3} volt/degré
6 %	0,81 10^{-3} volt/degré
10 %	0,81 10^{-3} volt/degré
100 %	0,81 10^{-3} volt/degré.

On peut montrer facilement, à partir de ces résultats, que dans le cas du cadmium, le rapport des activités des ions dans les amalgames est indépendant de la température T alors que pour le zinc et le cuivre il varie suivant une loi de la forme $e^{-\frac{u}{T}}$.

Etude des résultats.

Cet ensemble de résultats expérimentaux met tout d'abord en évidence un fait, d'ailleurs assez universellement admis, à savoir que dans la majorité des cas, la variation d'enthalpie qui caractérise la réaction d'équilibre ion-atome, dont l'électrode est le siège, ne dépend pas de la température, au moins dans le domaine, assez restreint, de température étudié.

En effet les courbes, à partir desquelles on calcule les γ, sont presque rigoureusement des droites et on peut écrire :

$$\frac{dE}{dT} = \text{cte} \quad \frac{d^2E}{dT^2} = 0.$$

Mais l'équation d'HELMOTZ donne par ailleurs :

$$\Delta H = \mathcal{F}\, T \frac{dE}{dT} + E\, \mathcal{F}$$

$$\frac{d\,\Delta H}{dT} = T \frac{d^2E}{dT^2} = 0.$$

D'autre part, la variation d'entropie qui caractérise cette réaction, soit :



$$M_{sol.} \rightleftarrows M^{n+} + n\,\theta$$

est alors directement calculable par la formule classique

$$\Delta S = n\,F \left(\frac{dE}{dT}\right) = -n\,F\,\gamma_V$$

Ce calcul exécuté pour des solutions où l'activité de l'ion métallique est égale à l'unité conduit au tableau suivant :

Electrode	γ_V 10^{-3}_V/deg.	Δ S cal/deg	Réaction
Hydrogène/Pt.	6,5 10^{-4}	— 15,3	sol + ⊙ → Hads
Amalgame de Cd. Saturé	3 10^{-4}	— 14,14	Cd_{sol} + 2 ⊙ → Cdam
Cd métallique	4,56 10^{-4}	— 21,70	Cd_{sol} + 2 ⊙ → Cd M
Zinc métallique	10^{-3}	— 46,2	Z_n + 2 ⊙ → Zn
Zinc amalgamé à 2,5 %	10^{-3}	— 46,2	Z_n + 2 ⊙ → Zn_{am}
— 5 %	10^{-3}	— 46,2	—
— 6 %	10^{-3}	— 46,2	—
— 10 %	10^{-5}	— 46,2	—
Cuivre solide	0,81 10^{-3}	— 37	Cu + 2 ⊙ → Cu_M
Cuivre amalgamé à 2,5 %	0,81 10^{-3}	— 37	—
— 5 %	0,81 10^{-3}	— 37	—
— 6 %	0,81 10^{-3}	— 37	—
— 10 %	0,81 10^{-3}	— 37	—

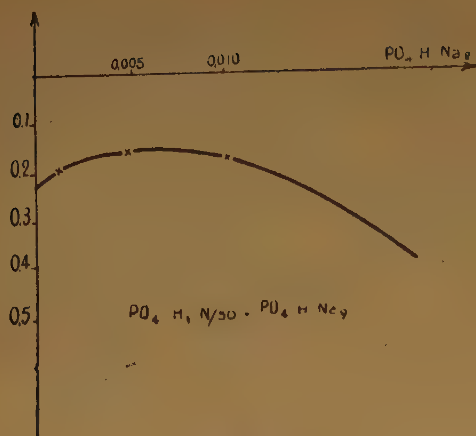


Fig. 8a

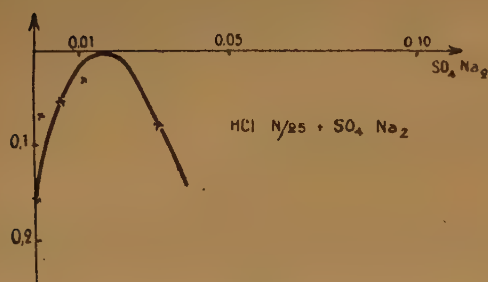


Fig. 8b

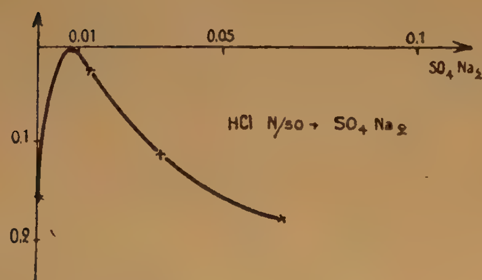


Fig. 8c

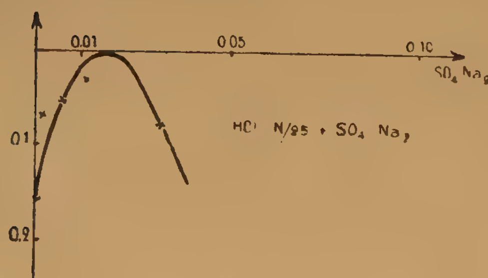


Fig. 8d

Si l'on compare les valeurs obtenues pour différents métaux en fonction de diverses caractéristiques de ces métaux : potentiel normal, énergie d'extraction, etc., on ne constate aucun lien simple. Il faut cependant considérer que le nombre de cas étudiés

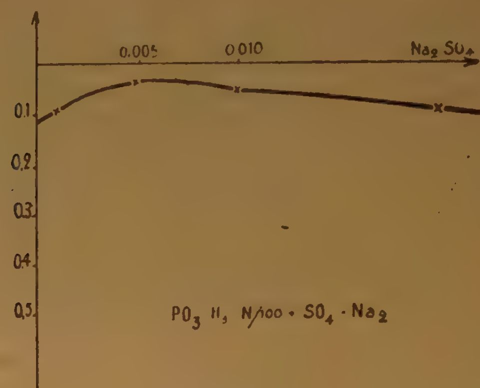


Fig. 8e

est encore bien faible, et que, d'autre part, les valeurs calculées comprennent l'entropie de solvation, et par conséquent ne dépendent pas uniquement de la structure de l'électrode, mais aussi du solvant.

Enfin, signalons une dernière application de cette méthode. La connaissance de γ_m permet en effet de calculer par différence le potentiel de température qui existe à la jonction entre le liquide chaud et le liquide froid. Si on appelle γ l'effet de température pour une solution de composition quelconque

$$\gamma = \frac{dEo}{dT} + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}] + \gamma j$$

où γj est le potentiel de jonction de température.

Cette dernière expérience permet le calcul de γj.

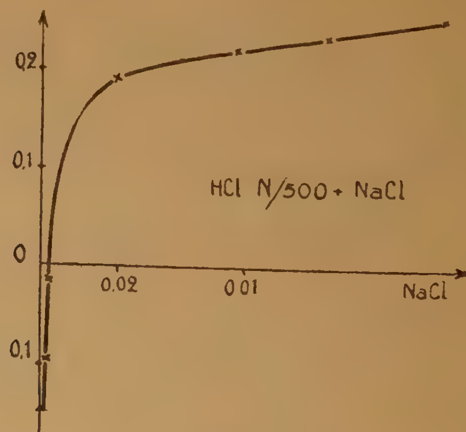


Fig. 8g

On voit donc que nous avons là une méthode qui permet une mesure, somme toute assez directe, des potentiels de jonction de température.

La figure 8 rassemble les résultats trouvés pour des solutions acides additionnées de sels neutres. Les jonctions étant réalisées à travers des robinets fermés. Il est à noter que bien que l'on signale souvent que le potentiel de jonction dépend considérablement de la structure de la jonction, il n'a pas été constaté d'effet considérable de cette structure dans les cas que nous avons étudiés.

Il permet de calculer les variations d'entropie caractérisant les réactions d'ionisation des métaux.

La comparaison de ces variations d'entropie avec les diverses caractéristiques physicochimiques des métaux n'a fait apparaître aucune relation immédiate. Ceci s'explique par le fait que les grandeurs calculées contiennent un terme d'hydratation et par suite dépendent dans une certaine mesure de la solvatation.

La méthode une fois admise, il est possible de connaître, par différence, les potentiels de jonction de température qui naissent au contact de deux portions d'une même solution à températures différentes.

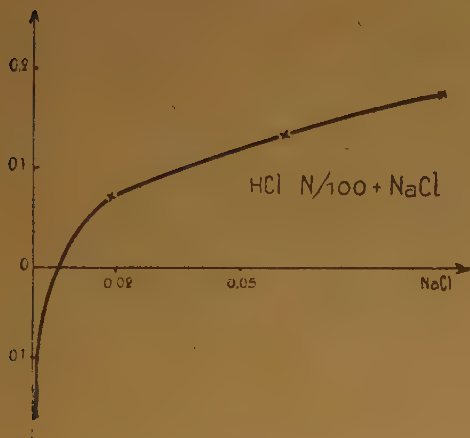


Fig. 8i

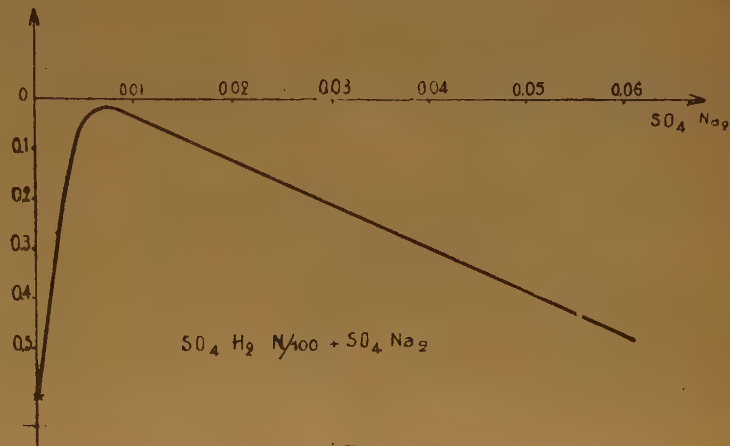


Fig. 8

Il nous est arrivé parfois de changer de pont à robinet sans observer aucun écart. Les mesures faites ont donc un sens. Elles se rapportent à une jonction établie par un pont à robinet de 7 m/m de diamètre intérieur, les dimensions du robinet étant les suivantes :

Clé tronconique Φ grande base : 1 cm 5
Φ petite base : 1 cm
hauteur : 3 cm
voie : 2 m/m.

CONCLUSION

L'ensemble des résultats que nous avons obtenus semble valider la méthode de détermination de l'effet de température que nous avons proposée, puisque les nombres auxquels ils conduisent satisfont à toutes les propriétés que doit posséder cet effet de température.

DISCUSSION

Professeur Van Rysselberghe. — Votre méthode pourrait-elle conduire à des mesures des différences de potentiel entre solutions différentes à températures différentes aussi bien qu'à celles entre mêmes solutions à températures différentes ?

M. Bonnemay. — Oui.

Professeur Van Rysselberghe. — Dans ce cas, votre méthode semble avoir de très belles possibilités dans le domaine de la thermodynamique des phénomènes irréversibles, notamment en ce qui concerne la température osmotique dont M. Prigogine a établi la théorie.

Dr. Parsons. — Some support for the proposed values of absolute temperature coefficients of electrodes can be obtained from the fact that the values of « absolute ionic entropies » derived therefrom lead to primary hydration numbers (Ulich) which are in good agreement with those obtained by independent methods (Bockris, *Quart. Rev.*, 1949) and also by calculation (Azzon, *Thesis*, London, 1949).

SUR LA CORROSION CATHODIQUE DU FER ET LA FORMATION ANODIQUE DE FERRITE CRISTALLISÉ PAR ÉLECTROLYSE DE LA SOUDE FONDUE

par M. DODERO
Institut d'Electrochimie - Grenoble

SOMMAIRE

L'électrolyse de la soude fondue entre 500° et 750°, effectuée avec des électrodes en fer dans des conditions particulières de densité de courant et de distance entre électrodes, a conduit à observer une corrosion cathodique et une formation anodique de ferrite de sodium cristallisé. Ces deux phénomènes sont nouveaux.

La corrosion cathodique est expliquée par l'hypothèse de la formation d'un anion FeO_2H^- et par un transfert d'électrons de la solution à la cathode, en sens inverse du transfert principal qui s'effectue sous l'action de l'électrolyse.

La formation du ferrite est interprétée par des réactions secondaires après le transfert d'électrons des anions OH^- et FeO_2H^- à l'anode.

Le bilan électronique est résumé dans une image représentant graphiquement le transfert des électrons.

Une remarque sur l'absence de corrosion en courant alternatif termine l'exposé.

En électrolysant sous 2 ampères un bain de soude fondue, avec deux électrodes constituées par des tiges de fer de 2 mm de diamètre, immergées à une profondeur de 10 mm, à une très petite distance l'une de l'autre, et en opérant entre les températures de

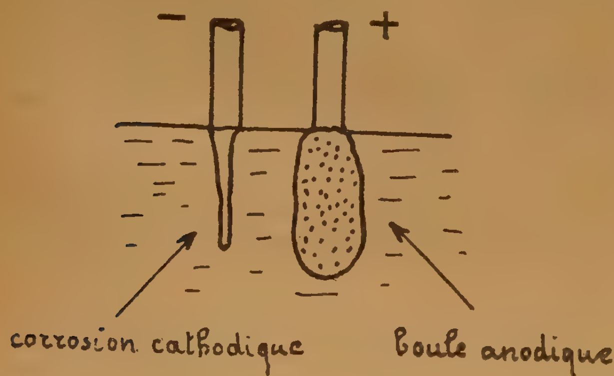


Fig. 1.

500° et 750°, on peut observer une corrosion cathodique et la formation d'une boule anodique (fig. 1).

Ces résultats sont pour le moins inattendus. En effet, en électrolyse aqueuse ou ignée, les cathodes métalliques sont habituellement inattaquées, elles sont même protégées de la corrosion par leur potentiel négatif, à tel point que la protection cathodique est un procédé industriel de lutte contre la corrosion ; d'autre part, les anodes métalliques se dissolvent le plus souvent, ou sont le siège de réactions d'oxydation destructrices, la passivité et la passivation (c'est-à-dire la protection par un oxyde insoluble) étant un phénomène plutôt rare, tout au moins en électrolyse ignée. C'est ainsi, en particulier, que dans la recherche de la formation des boroferrites par électrolyse ignée, J.-L. ANDRIEUX et WEISS, étudiant l'électrolyse de la soude fondue aux températures de 450° à 500°, n'ont pas obtenu de corrosion cathodique et ont constaté une attaque anodique prononcée ([1]).

En ce qui nous concerne, les phénomènes inverses que nous avons observés sont dus à des conditions d'électrolyse spéciales : haute température d'électrolyse de la soude et très forte densité de courant ; il nous a paru intéressant d'étudier leur cause.

1. La corrosion cathodique.

On sait que le fer réduit la soude, mais la réduction n'a lieu qu'au rouge blanc :

$3\ Fe + 4\ NaOH \rightarrow Fe_3O_4 + 2\ Na_2 + 2H_2$ (GAY-LUSSAC et THÉNARD) ([2]) ou entre 500° et 650°, mais « *dans le vide* »,

$2\ Fe + 3\ NaOH \rightarrow Fe_2O_3 + 1{,}5\ H_2 + 3\ Na$ (HACKSPILL et GRANDADAM) ([3]).

Dans nos expériences on ne peut invoquer simplement l'une ou l'autre de ces réactions chimiques à la température d'électrolyse de 600° sous pression atmosphérique : la corrosion doit s'expliquer par un phénomène électrolytique. En effet, un fil de fer témoin, placé à côté de l'électrode n'est pas attaqué pendant l'électrolyse qui provoque la corrosion cathodique.

Il faut envisager la dissolution du fer par un « *transfert électronique* ».

Le diagramme de POURBAIX est un guide précieux ([4]). Ce diagramme montre justement un

domaine de corrosion du fer pour un pH 14 et un potentiel très négatif de — 0,8 environ (fig. 2).

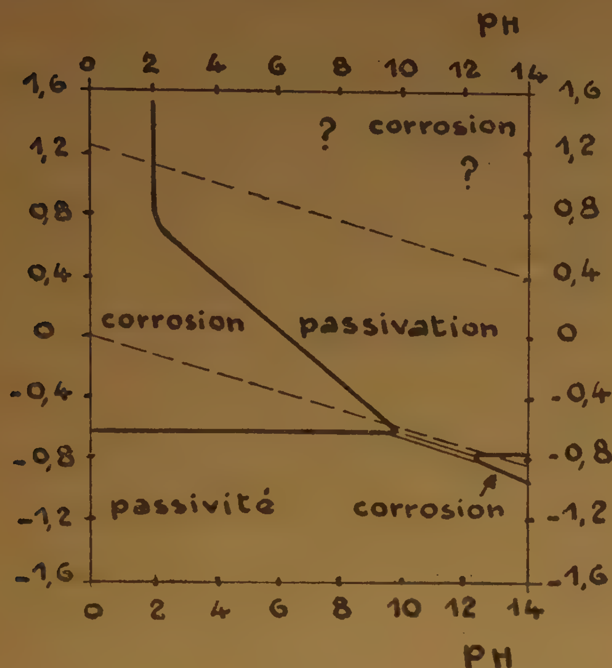


Fig. 2.

Le domaine est limité à la partie inférieure par la réaction :

$Fe + 2(-) + 2\ H_2O = FeO_2H^- + 3\ H^+$ avec un potentiel d'équilibre :

$E = 0{,}496 - 0{,}0886\ pH + 0{,}0295\ \log\ [FeO_2H^-]$

Au-dessus de ce potentiel l'électrode « prend » des électrons et le fer se dissout.

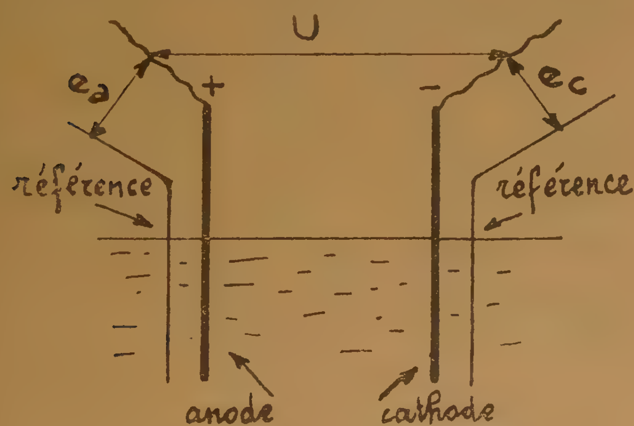


Fig. 3.

Cette réaction est probable ; il est facile de vérifier en effet que le potentiel de la cathode est très bas ; nous avons, pour cela, étudié la tension de décomposition du bain, ainsi que le potentiel de chacune des électrodes en fonction de la tension aux bornes, U. La figure 3 montre le dispositif employé.

La figure 4 représente la courbe I(U), dont l'extra-

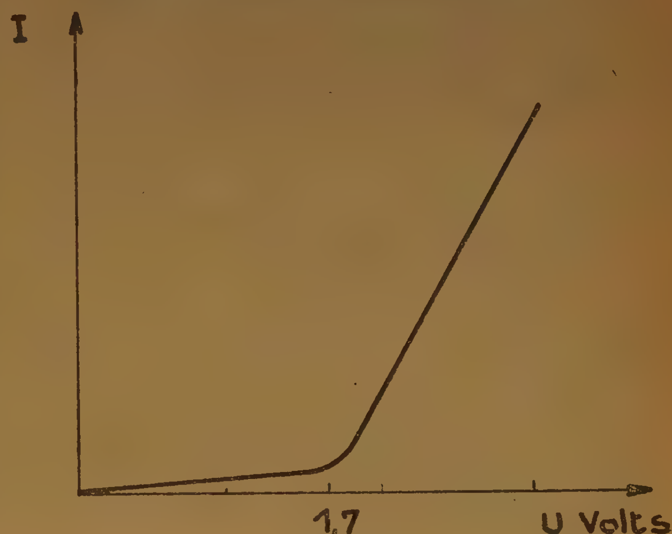


Fig. 4.

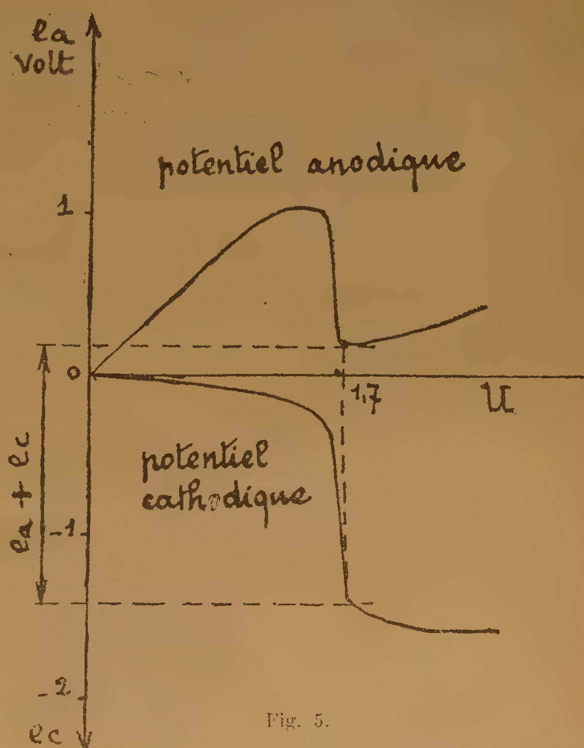


Fig. 5.

polation à I = O donne la tension de décomposition u = 1,7 volts.

*

La figure 5 représente les potentiels de la cathode et le potentiel de l'anode ; on voit que le potentiel de la cathode s'abaisse considérablement à partir de l'instant où la tension de décomposition est atteinte.

On peut donc admettre les réactions suivantes :

Lorsque l'on élève progressivement la tension aux bornes, l'électrolyse commence à 1,7 volt.

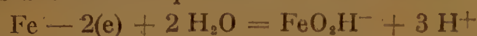
1°) Des électrons sont transférés aux ions sodium par la cathode,



$$Na^+ + 1\,(-) = Na$$

et le sodium formé diffuse dans le bain.

2°) Dans le même temps, des électrons sont transférés à la cathode par la réaction :



$$Fe - 2(e) + 2\,H_2O = FeO_2H^- + 3\,H^+$$

tout aussitôt les ions H^+, dont le potentiel est inférieur à celui des ions Na^+, prennent des électrons à la cathode



$$3\,H^+ + 3\,(-) = 3\,H \qquad H + H = H_2$$

tandis que les ions FeO_2H^- s'éloignent et migrent vers l'anode, entraînés avec le sodium par les courants de convection.

Ainsi le fer se dissout à la cathode et de l'hydrogène se dégage.

Cette réaction de dissolution du fer est très lente puisque 10 mm³ de fer environ se dissolvent en une heure, sous un courant de 2 ampères. On peut calculer facilement que 5 % environ des électrons mis en mouvement dans l'électrolyse sont transférés de la solution à la cathode par la corrosion.

2. Le dépôt anodique.

Le dépôt anodique, lavé rapidement à l'alcool pour le débarrasser de la soude qui l'imprègne, titre environ 50 % de fer et 20 % de sodium. Sa composition se rapproche de celle du ferrite de sodium $Fe_2O_4Na_2$, titrant 50,5 % de fer et 20,7 % de sodium. Examiné au microscope, on y distingue de nombreuses paillettes cristallines dont certaines sont hexagonales et une analyse aux rayons X donne un diagramme qui confirme que l'on est bien en présence de ferrite de sodium ([2]).

Il n'y a pas de corrosion anodique. Ce ferrite ne se forme donc pas au détriment du fer de l'anode, mais il trouve ses éléments dans le bain.

On peut admettre que ce sont les ions OH^- de la soude qui se déchargent à l'anode pour donner un dégagement d'oxygène. Le sodium qui s'est formé à la cathode s'est immédiatement dissous dans le bain en raison de la température élevée et a diffusé vers l'anode qui est très près de la cathode. Il s'oxyde en donnant Na_2O. D'autre part les ions FeO_2H^-, provenant de la corrosion cathodique, migrent vers l'anode et, à son contact, reçoivent chacun un électron ; de l'acide ferreux prend naissance par la réaction $2(FeO_2H) = Fe_2O_4H_2$; une partie de cet acide est immédiatement neutralisée par l'oxyde de sodium et transformée en ferrite :



$$Fe_2O_4H_2 + Na_2O \rightarrow Fe_2O_4Na_2 + H_2O$$

tandis qu'une autre donne de l'oxyde de fer hydraté : $Fe_2O_4H_2 = Fe_2O_3,H_2O$.

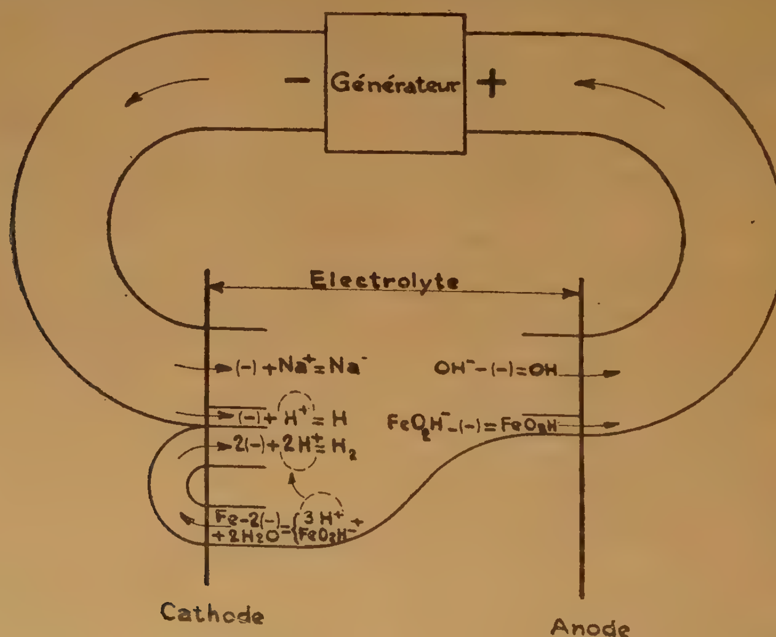


Fig. 6.

Ces réactions dépolarisent l'anode, comme on le voit sur la courbe de potentiel anodique (fig. 5) qui s'abaisse brusquement à partir de 1,7 volts.

Malheureusement, le diagramme de Pourbaix ne précise pas les domaines d'existence de ferrite et de ferrate, parce que les données thermodynamiques concernant les réactions d'équilibre sont encore insuffisantes, sans quoi on pourrait vérifier si ces hypothèses sont en accord avec la théorie.

Cette formation de ferrite à l'anode est, en tout cas, conforme aux résultats obtenus par Grube et Gmelin, par une oxydation anodique d'une solution alcaline de fer bivalent dans de la soude concentrée (6). Mais alors que Grube et Gmelin n'avaient obtenu qu'une solution aqueuse de ferrite, nous avons obtenu ici le ferrite à l'état cristallisé.

Remarque. — On voit sur les courbes de la figure 5 que lorsqu'on augmente progressivement la tension aux bornes des électrodes, en partant de O jusqu'aux tensions d'électrolyse, l'effet protecteur par polarisation anodique commence avant la corrosion cathodique. Il s'ensuit que si l'on alimente les électrodes en courant alternatif il ne doit pas y avoir de corrosion. On le vérifie aisément.

Cette remarque est importante si l'on veut envisager de chauffer des bains de soude fondue à l'aide d'électrodes immergées, comme on le fait ordinairement pour les bains de sel.

Bilan électronique.

Le bilan électronique pourrait être figuré en dessinant des conducteurs dont la largeur serait proportionnelle à l'intensité du courant. Ici, pour des raisons de clarté, l'intensité du courant de corrosion a été multipliée par 10. Le sens du transfert des électrons aux électrodes et à la solution est représenté par des flèches, figure 6.

On voit que le bilan électronique ainsi établi permet d'interpréter cette corrosion cathodique du fer dans la soude fondue par un transfert d'électrons, de la cathode à la solution et de la solution à la cathode, qui échappe au circuit électrique extérieur. On comprend mieux également comment la corrosion crée de nouveaux ions qui prennent part à l'électrolyse en donnant de l'hydrogène à la cathode et de l'oxyde de fer ou du ferrite de sodium cristallisé à l'anode, se superposant à la formation normale de sodium et d'oxygène.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. L. Andrieux et G. Weiss. — *Sur l'attaque anodique du fer et la formation d'un boro-ferrite par électrolyse ignée. C. R.*, t. 218, p. 615-617, 12 avril 1944.

(2) Gay-Lussac et Thénard. — *Recherches physicochimiques*, 1811, t. I, p. 74.

(3) L. Hackspill et R. Grandadam. — *Ann. de Chimie*, 1926, t. 5.

(4) M. Pourbaix. — *Thermodynamique des solutions aqueuses diluées*, Béranger, p. 83.

(5) L'analyse, effectuée au laboratoire de physique du métal de M. Neel, par MM. Bertaut et P. Blum, a permis l'identification avec la structure connue de $Fe_2O_4Na_2$ (groupe d'espace D^5_{3d} — $R\frac{1}{3}$ m, a = 5,59 A, γ = 31°20', z - 1). Voir S. Goldstaub, *Bull. Soc. Franç. Mineral.* 58 (1935), p. 6-7 b.

(6) G. Grube et G. Gmelin. — *Die elektrolytische bildung de, Alkalisalze des ferro und ferrioxydes. Z. f. Elektrochem.* Bd. 26, 1920, Nr. 21/22, p. 459.

DISCUSSION

M. Pourbaix. — Je crois que cet intéressant cas de corrosion cathodique résulte effectivement, comme l'a exprimé M. Dodero, de la réalisation de valeurs particulières du potentiel de la cathode Je n'ai pas l'expérience du comportement du fer en présence de sels fondus, mais dans le cas particulier du comportement du fer en présence de solutions aqueuses, on observe très généralement une corrosion de la cathode et une passivation de l'anode lorsque les potentiels de ces électrodes se situent respectivement dans les domaines de corrosion et de passivation représentés à la figure 2.

Nous avons observé, notamment avec J. Feron, qu'il est aisé de réaliser, dans le cas de l'électrolyse de solutions aqueuses de bicarbonate de soude saturées en oxygène sur électrodes de fer, une corrosion cathodique du fer dans les conditions de potentiel de corrosion indiqués par cette figure 2, l'anode passivée demeurant inattaquée.

En présence de solution renfermant 600 grammes de NaOH par litre, à température d'ébullition (environ 130°), la corrosion du fer se produit pour des potentiels compris entre environ — 0,85 volt et — 1 volt par rapport à une électrode à calomel saturée, ou entre environ — 0,05 et — 0,20 volt par rapport à une électrode de référence à hydrogène plongée dans la solution de soude caustique (voir M. Pourbaix : « Corrosion du fer par les solutions de soude caustique », *Bulletin Technique de l'Association des Ingénieurs de Bruxelles* (1946) 67-86 (1947) 109-120.

Pour les valeurs plus élevées du potentiel, il y a protection du fer par passivation (par recouvrement au moyen de Fe_3O_4). Pour les valeurs moins élevées, il y a protection par passivité (protection cathodique).

Il pourrait être utile de poursuivre ces très intéressantes études de M. Dodero en cherchant à déterminer par rapport à une électrode de référence réversible les valeurs critiques de potentiel entre lesquelles se manifeste probablement la corrosion du fer. On opérerait, par exemple, en déterminant des courbes de polarisation dans de la soude caustique fondue renfermant différentes teneurs en eau et éventuellement en certains oxydants et réducteurs.

Le Professeur Paris demande à M. Dodero s'il a fait un bilan électrochimique quantitatif complet pour appuyer les réactions qu'il suggère. Il estime en effet que l'analyse des gaz et des produits retrouvés dans le bain pourraient permettre l'établissement de ce bilan.

M. Dodero. — Les difficultés de la récupération des produits et de leur purification pour l'analyse sont si grandes dans le cas particulier, qu'il n'a pas été possible d'envisager l'établissement d'un bilan quantitatif.

SUR UNE ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DU POLISSAGE ÉLECTROLYTIQUE

par I. EPELBOIN
Laboratoire de Physique (Enseignement) de la Sorbonne

SOMMAIRE

Lorsqu'on effectue un polissage électrolytique, la caractéristique de la résistance apparente R de la cellule en fonction de la tension et celle du module R' de l'impédance en alternatif présentent simultanément un maximum pour une même valeur de la tension de polissage, malgré des valeurs R et R' nettement différentes ; cette remarque a été utilisée pour déterminer les meilleures conditions électriques du polissage. Par la suite, cela a permis également la recherche de la composition optimum du bain destiné à un échantillon donné car le meilleur poli est obtenu avec l'électrolyte qui donne lieu à la plus grande résistance maximum. On trouve ainsi que la composition du bain est principalement déterminée par le degré d'hydratation des ions en solution, ce qui s'explique d'ailleurs par le mécanisme du polissage électrolytique envisagé par E. Darmois (passage direct des ions métalliques dans la solution par suite du potentiel de contact créé par les anions adsorbés à l'anode).

On désigne généralement par « polissage électrolytique » une dissolution anodique sélective des métaux qui permet d'obtenir des surfaces lisses et brillantes, les pointes ou bosses étant plus attaquées que les creux. Cette définition peut être étendue à certaines opérations électrolytiques de perçage et de découpage des tôles ainsi qu'à un amincissement très poussé des fils et des rubans, mais elle se différencie apparemment de certains modes de brillantage électrolytique connus depuis longtemps.

Alors que les anciens textes concernant ces derniers n'indiquent en général pas de conditions électriques précises, P. Jacquet a en effet montré que le polissage électrolytique proprement dit s'effectue entre des limites bien définies d'intensité et de tension. Il l'a remarqué notamment dans le cas du cuivre poli dans une solution aqueuse d'acide phosphorique ([1]), en traçant les courbes I-U, c'est-à-dire celles du courant traversant la cellule électrolytique en fonction de la tension aux bornes de celle-ci ; cette caractéristique présentait alors un palier et le polissage avait lieu entre deux points bien précis du palier. Nous nous proposons de montrer ici que sous certaines conditions, les caractéristiques $\frac{U}{I} = U$ présentent une même allure pour tous les métaux et alliages et que cette généralisation, liée à d'autres travaux effectués au laboratoire, pourrait peut-être servir de base expérimentale à l'étude du mécanisme du polissage électrolytique.

On relie en général l'existence du palier de la courbe I-U à la formation d'une couche de diffusion anodique qui est fréquemment visible à l'œil nu ; nous avons montré que l'existence de cette couche peut toujours se traduire, lorsqu'on fait varier la tension, par un maximum net de la résistance apparente U/I de la cellule électrolytique, à condition toutefois d'utiliser des électrodes de superficie appropriée ([2]). C. Chalin a montré ce rôle des électrodes en faisant varier leur superficie par différents procédés et en utilisant des électrodes de référence à potentiel bien défini ([3]) ; on peut donc affirmer que si l'on prend la précaution de rendre négligeables les variations des phénomènes cathodiques en choisissant une cathode suffisamment grande, le maximum de la résistance apparente de la cellule électrolytique est un point caractéristique permettant de repérer et de reproduire les conditions électriques correspondant au meilleur polissage. Si la tension dépasse celle de ce point, on constate en effet un dégagement gazeux susceptible dans certains cas de provoquer une agitation qui améliore le polissage, mais il conduit toujours pour des tensions plus élevées, à l'apparition de la corrosion. Cette résistance apparente de la cellule électrolytique joue donc un rôle essentiel et il est utile de déterminer la nature de ses variations avec la tension, notamment de séparer la résistance ohmique proprement dite de l'effet des forces électromotrices de polarisation. Pour ce faire, nous avons superposé au courant de polissage un courant sinusoïdal H. F. et nous avons comparé la résistance apparente U/I au module de l'impédance que l'on mesure en éliminant les effets de polarisation. Le montage, réalisé par B. Galperin et N. Vogel ([4]), (fig. 1), est constitué d'un oscillateur H.F. fournissant un courant sinusoïdal constant, d'amplitude suffisamment faible pour ne pas perturber les conditions de polissage. On choisit une fréquence assez élevée (10 KHz) afin que les variations de la tension de polarisation n'influencent pas celles de l'impédance de la cellule électrolytique. Le montage comporte en outre un voltmètre à valve muni d'un amplificateur apériodique, branché aux bornes de la cellule par

l'intermédiaire d'une capacité qui arrête le courant continu. De plus, on insère entre la cellule et le rhéostat d'alimentation un circuit bouchon accordé

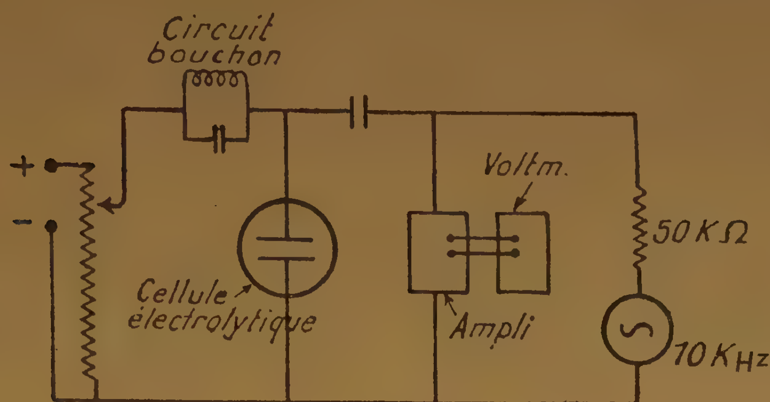


Fig. 1.

Principe du dispositif de détection de la résistance R′ de la cellule électrolytique. La fréquence du générateur est fixée en général à 10 KHz car le relevé de R' en fonction de la fréquence montre que le déphasage par rapport à une résistance pure est alors négligeable.

sur 10 KHz afin que les indications du voltmètre soient indépendantes des variations de la résistance de réglage. Si l'on compare alors les variations de la résistance apparente U/I = R en courant continu avec celles du module R′ de l'impédance mesuré dans les conditions précitées, on trouve qu'elles ont pratiquement la même allure et qu'en particulier le maximum se produit pour la même tension malgré un module R' nettement inférieur à la résistance apparente R (fig. 2) mais ohmique.

Ce résultat peut expliquer d'après la loi d'ohm pourquoi le palier de la caractéristique I-U disparaît, dans le cas de bains peu conducteurs, lorsque la superficie S de l'anode devient trop grande.

Nous avons indiqué plus haut que le maximum de la résistance apparente de la cellule électrolytique est un point caractéristique permettant de repérer les meilleures conditions électriques du polissage ; pour un assez grand nombre de bains, ce maximum coïncide exactement avec les conditions optima du polissage. Dans ce dernier cas, la résistance maximum de la cellule électrolytique joue donc un rôle particulièrement important et cela nous a permis d'établir une méthode systématique de recherche de la meilleure composition des bains, basée sur l'étude des variations de cette résistance et de la résistance en alternatif. Nous exposerons rapidement cette méthode [5].

Ayant à polir un métal ou alliage, il faut d'abord choisir le type de bain que l'on essaiera d'utiliser, c'est-à-dire ses composants ; ce choix peut être basé sur des considérations théoriques comme nous l'expliquerons tout à l'heure ou bien il peut être fait par analogie avec des bains déjà connus. Ceci fait, on prépare un certain nombre de solutions dans lesquelles ces composants entrent en proportions variables et échelonnées, et dans chacune d'elles, on dissout par polissage électrolytique la même quantité de métal. Ces solutions servent par la suite de bains

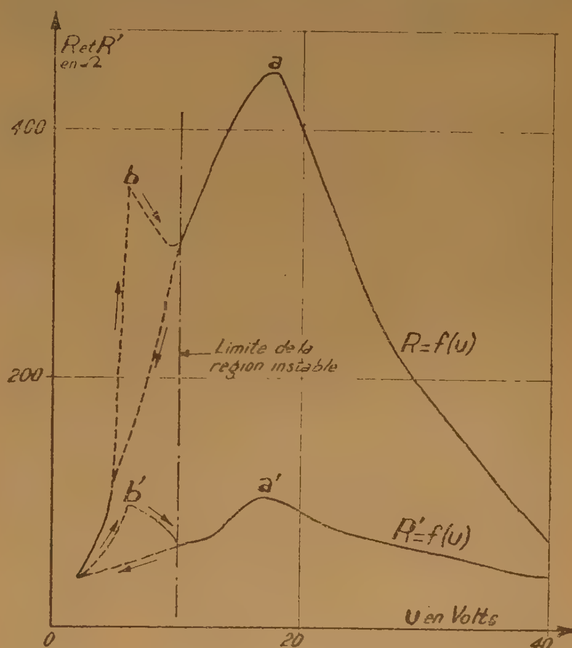


Fig. 2.

Caractéristiques R et R′ en fonction de la tension U pour un bain d'anhydride acétique-acide perchlorique (d = 1,61). Anode en Ni, fréquence 10 KH_2.

Métal ou alliage	Co	Pb	Fe	Ni	Sn	Co-Ni 50-50	Fe-Ni 50-49	Pb-Sn 75-25	Pb-Sn 50-50	Pb-Sn 25-75
N (H2O en mol. gr/litre)	9,26	8,64	8,33	6,48	5,86	7,87	7,41	7,96	7,28	6,57
ClO_4H (d — 1,61) en volume ‰	300	280	270	210	190	250	240	258	236	213
$(CH_3CO)_2O$ en volume ‰	700	720	730	790	810	750	760	742	764	787

de polissage ; pour chacun d'eux, on mesure la résistance apparente maximum de la cellule à l'aide d'un enregistreur électrolytique (2) et on utilise le montage H.F. de la fig. 1 pour connaître la résistance ohmique ; on fait ensuite un examen micrographique des échantillons polis dans les conditions de ces maxima.

Si l'on trace la courbe représentant, en fonction de la concentration, la différence entre la résistance apparente maximum de la cellule et la résistance ohmique correspondante, on constate que cette courbe passe par un maximum qui correspond à la composition C_R et la comparaison des micrographies obtenues montre également que cette valeur correspond à l'échantillon qui a été le mieux poli.

L'examen des valeurs des résistances maxima permet donc de déterminer la composition quantitative du bain que l'on veut employer. Cette méthode a été utilisée par D. Amine [6], elle a permis de montrer que non seulement cette composition est caractéristique du métal à polir, mais que l'on peut calculer celle du bain destiné à polir un alliage si l'on connaît la composition de ceux utilisés pour ses constituants : elle se détermine proportionnellement au poids de chacun de ses composants métalliques. A titre d'exemple, nous donnons ci-dessous un tableau indiquant les compositions des bains du type acide perchlorique-anhydride acétique, contenant environ 3 g. de métal dissous par litre, relatifs à un certain nombre de métaux et alliages. L'eau étant apportée par la solution d'acide perchlorique, elle caractérise à elle seule la composition du bain ; d'autre part, D. Amine a montré que les réactions chimiques susceptibles de se produire entre l'acide perchlorique et le métal à polir conduisent à des composés dont le degré d'hydratation croît avec la quantité d'eau N (en molécules-grammes), ce qui semble indiquer que l'eau joue un rôle important pendant l'opération de polissage. La structure du métal ou de l'alliage n'influence pas la composition du bain ; par contre, elle modifie la tension correspondant aux conditions du meilleur polissage.

Ce rôle caractéristique de l'eau dans la composition des bains explique d'ailleurs l'analogie entre les variations de R et R' en fonction de U, car pour calculer l'effet de résistance, il faut admettre au voisinage de l'anode une couche très résistante, donc anhydre. Il est bon, cependant, que le bain proprement dit contienne une quantité minimum d'eau nécessaire à la dissolution et au transport des ions arrachés à l'anode et c'est pourquoi la composition optimum se place dans la région où le mélange contient déjà un peu d'eau.

Le fait que l'électrolyte est alors presque anhydre est confirmé par les mesures de résistivité des solutions [7]. Si l'on compare les résultats, la résistivité passe en effet par un maximum pour une composition C_r et dans le cas du mélange acide perchlorique-anhydride acétique, on trouve C_r = 21 % en volume d'acide perchlorique (d = 1,61). Avec une bonne approximation, ceci correspond au mélange ClO_4H, 6 CH_3CO_2H, autrement dit, l'eau de la solution perchlorique a été entièrement utilisée pour transformer l'anhydride en acide acétique.

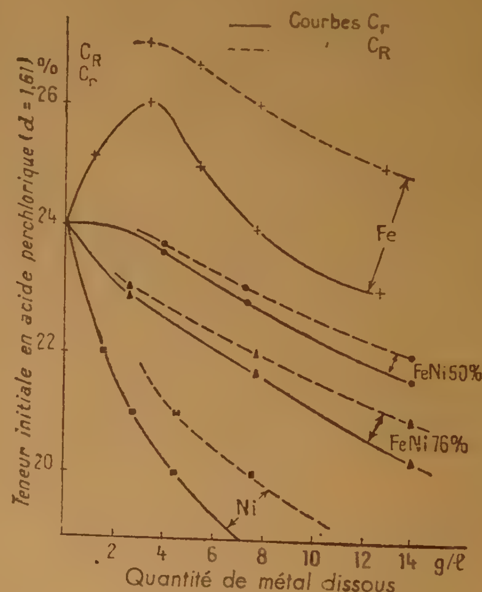


Fig. 3.

Ces considérations nous ont servi de point de départ pour une autre méthode d'étude des bains de polissage. Si l'on détermine les compositions C_R et C_r en fonction de la quantité d'ions métalliques préalablement dissous par électrolyse, on constate que ces valeurs évoluent dans le même sens, les courbes C_r étant malgré tout décalées par rapport aux autres. Autrement dit, pour une quantité déterminée d'ions métalliques dissous, la concentration initiale entraînant la résistivité maximum de l'électrolyte est inférieure à celle qui donne le meilleur poli, c'est-à-dire à celle qui entraîne la résistance maximum de la couche anodique. Ce décalage était prévisible car s'il est nécessaire de former une couche anhydre, l'eau doit cependant être présente dans l'électrolyte pour permettre le transport des ions métalliques, ce qui revient à maintenir une constante diélectrique suffisamment élevée. La même étude a été faite sur des bains agissant souvent avec un fort dégagement gazeux et à des températures assez élevées inférieures à 100° (à base de PO_4^{---}. SO_4^{--}, etc.) en utilisant également les variations caractéristiques de l'impédance de la celulle de polissage avec la fréquence (4) et (6).

Ces résultats expérimentaux s'appliquent à un ensemble de bains et ils ont conduit M. le professeur E. Darmois [8] à expliquer le polissage électrolytique par le passage direct des ions métalliques dans la solution. Tous les bains de polissage contiennent en effet des anions de faibles dimensions (ClO_4^-, PO_4^{--} SO_4^-, etc.) et les travaux de Mlle G. Sutra [9] montrent que dans un milieu anhydre, ils créent des champs suffisamment intenses pour arracher les ions du métal. Cette interprétation expliquerait donc bien le rôle de l'eau et elle a été confirmée en établissant la composition optimum de bains à base de sels. Considérant que l'anion de l'acide joue le rôle principal, nous avons systématiquement remplacé les acides ayant un anion de faibles dimensions par leurs sels et nous avons choisi ceux-ci tels que le cation qu'ils introduisent s'hydrate facilement afin d'être susceptible d'entraîner l'eau en excès [10]. Malgré la complexité des réactions chimiques, nos prévisions ont été confirmées, c'est-à-dire que la variation de la quantité d'eau avec le poids et la nature du métal dissous est pratiquement indépendante de la quantité d'anions ClO_4^-, à condition toutefois que cette quantité soit supérieure à un certain minimum ; par exemple, pour une superficie anodique de 2 cm² environ, le minimum d'anions ClO_4^- nécessaire au polissage électrolytique est environ 4 % en poids du bain. Comme les considérations concernant le rôle de l'eau le laissaient prévoir, la quantité de cette dernière qu'il est nécessaire d'introduire dépend essentiellement de celle du solvant ainsi que du degré d'hydratation du cation utilisé puisqu'une certaine teneur en eau est nécessaire. Si donc on ajoute de l'eau dans un bain de polissage, il est nécessaire d'ajouter du solvant alors que la quantité d'acide ou de sel reste inchangée.

Lorsqu'on utilise l'anhydride acétique comme solvant, on ne peut évaluer la quantité d'eau libre car on ignore le degré de transformation de l'anhydride en acide (l'expérience a montré qu'il est incomplètement transformé) ; par contre, si l'on utilise l'acide acétique pur, on trouve que le bain dont la composition est la meilleure contient par litre un nombre n de molécules-grammes d'eau, n étant lié à N par la relation $n = \alpha N$, et α est indépendant de la densité de la solution perchlorique et ne dépend que du degré d'hydratation du cation ($\alpha = 0{,}22$ pour H^+).

Si maintenant on remplace l'acide perchlorique par ses sels, le solvant restant l'acide acétique, la quantité d'eau n à introduire va changer puisque cette fois les cations ne s'hydrateront pas de la même manière que l'ion H^+. Les résultats expérimentaux ont montré que pour un cation M donné, n_M est proportionnel à n (n étant la valeur de n_M pour le cation H^+); on a $n_M = \beta$ n, β étant caractéristique du cation. D. Amine a trouvé $\beta = 1{,}1$ pour le sodium, $\beta = 2{,}4$ pour le magnésium et ceci permet de penser que l'ion Mg^{++} est plus hydraté que l'ion Na^+ qui lui-même l'est plus que l'ion H^+.

Des résultats analogues se retrouvent avec les autres acides et leurs sels ; par exemple, en polissant le cuivre, on trouve $n = 27{,}2$ avec l'acide phophorique et $n = 56{,}0$ avec le phosphate d'ammonium, ce qui semble indiquer un fort degré d'hydratation de l'ion $(NH_4)^+$.

D'autre part, si l'on choisit un autre solvant en conservant le même cation, on doit trouver un coefficient différent de n, mais toujours constant. Ceci a été vérifié pour l'alcool méthylique associé à l'anion ClO_4^- dans le cas de quelques métaux.

Cette étude expérimentale semble donc confirmer les théories actuelles sur le degré d'hydratation des ions en solution et la similitude des résultats concernant des bains aussi différents que ceux à base de ClO_4^- ou PO_4^{--} permet de supposer que le mécanisme du polissage électrolytique est le même dans les différents cas cités ; il semble consister en l'adsorption des anions à la surface de l'anode, la création d'un milieu anhydre leur permettant d'avoir un champ électrique suffisamment intense pour pouvoir arracher les ions du métal à polir.

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. Jacquet. — *Sur une nouvelle méthode d'obtention des surfaces métalliques parfaitement polies.* *C. R.*, **201**, 1935, p. 1475.

(2) I. Epelboin et C. Chalin. — *Procédé d'étude du polissage électrolytique*, C. R., **226**, 1948, p. 324. *La résistance électrique de la cellule de polissage électrolytique et la superficie de l'anode*, C. R., **227**, 1948, p. 835.

(3) C. Chalin. — *Une nouvelle méthode d'étude du polissage électrolytique et ses applications.* Diplôme d'Études Supérieures, Paris, novembre 1948.

(4) N. Vogel. — *Sur un dispositif de mesure des variations d'impédances et quelques applications.* Diplôme d'Études Supérieures, Paris, mars 1950.

(5) E. Darmois, I. Epelboin, D. Amine et C. Chalin. — *Résistance électrique de la couche anodique et composition optimum des bains de polissage électrolytique. Rev. Métall.*, **47**, 1950, p. 183.

(6) D. Amine. — *Contribution à la recherche des bains de polissage électrolytique.* Thèse Paris, avril 1951.

(7) E. Darmois, I. Epelboin et D. Amine. — *Résistance électrique et composition optimum des bains de polissage électrolytique. C. R.*, **230**, 1950, p. 386.

(8) E. Darmois, I. Epelboin et C. Chalin. — *Quelques réflexions concernant le polissage électrolytique. Communication* à la 3e section de la S. F. E., juin 1949, et Semaine de discussion de la S. F. E., nov. 1950, *Bull. S. F. E.*, **10**, no 108, 1950 et **11**, 1951 (sous presse).

(9) G. Sutra. — *Sur la dimension des ions électrolytiques. J. Chim. Phys.*, 1946.

(10) E. Darmois, I. Epelboin et D. Amine. — *Sur le rôle de l'hydratation des ions dans les bains de polissage électrolytiques. C. R.*, **231**, 1950, p. 1222.

DISCUSSION

Mme Laforgue. — La nature des anions dans la couche de l'anode est-elle bien déterminée ? L'étude de la couche visqueuse dans le polissage électrolytique du Cu dans PO_4H_3, semble montrer au contraire que cette couche est le siège de phénomènes chimiques compliqués. Ce cas est-il général ?

M. Epelboin. — Nous n'avons pas effectué l'analyse chimique de la couche anodique. Notre hypothèse d'une couche anhydre a été confirmée par la mesure systématique des variations d'impédance de la cellule électrolytique avec différentes tensions de polissage, l'amplitude du courant alternatif superposé restant constante. Les figures 4 et 5 montrent l'appareil et le montage utilisés à cet effet. On peut ainsi mesurer simultanément la résistance apparente à l'aide d'un pont (Bates et Mec, *J. Scientific Instruments*, 27, 11, nov. 1950) et la résistance ohmique à l'aide d'un impédancemètre, la cellule étant branchée comme figure 5. Notre dispositif permet de suivre les variations d'impédance de la cellule dans un large domaine de fréquence et on choisit celle-ci suffisamment élevée (10 KHz) pour que le terme R' soit pratiquement indépendant de celle-ci pour le bain utilisé (à base de ClO_4^-). Par lecture directe des résistances R et R_1, on compare alors les variations de la résistance apparente R avec celles du module R' de l'impédance et l'on constate que les valeurs de R se stabilisent beaucoup plus vite que celles de R' ; ceci nous paraît un argument supplémentaire en faveur de l'existence de la couche anhydre.

Pour vérifier que cette couche est anhydre, on pourrait encore utiliser ce montage en étudiant les variations de l'impédance à une fréquence suffisamment basse pour que la capacité série créée par la couche anodique ait une influence prédominante sur ces variations. Cependant, les mesures sont délicates car il faut éviter les effets de polarisation.

Il n'est pas étonnant que dans le cas intéressant Mme Laforgue (polissage du cuivre dans l'acide phosphorique), la composition de la couche anodique ait donné lieu dans la littérature à des résultats contradictoires. Ce métal peut se polir dans des bains de concentrations diverses en acide phosphorique et je crois qu'avant d'analyser la couche anodique, il est nécessaire de vérifier l'allure des courbes R = f (U) et R' = f' (U) et de préciser pour quelle tension l'analyse a été faite. Si la tension est plus forte que celle du maximum de R et R', il se produit en effet un dégagement gazeux qui est susceptible de modifier la composition de la couche anodique.

IMPEDANCEMETRE

Schéma de principe

Fig. 4.

$$R \simeq \frac{U}{I}$$

$$R' \simeq Z_x = Z\,\frac{R_1}{R_2}$$

Fig. 5.

Il peut exister d'autres mécanismes du polissage que celui par passage direct des ions dans la solution, mais l'étude de R et R' doit permettre de faire une discrimination entre les différents phénomènes qui sont d'ailleurs susceptibles d'alterner au cours de l'opération. Si l'on relève le spectre électrique de R' entre 6 et 10^5 Hz, avec le dispositif de la figure 1 complété par un oscillographe cathodique permettant d'évaluer le déphasage de R', on trouve que pour les bains à base de ClO_4^-, l'impédance aux fréquences précitées, (résistance et capacité série) varie hyperboliquement tant que l'on reste sur la partie rectiligne de la caractéristique I-U qui précède le palier. Par contre, lorsque l'effet de polissage apparaît, le module de R' et son déphasage passent aux fréquences acoustiques par un maximum qui est particulièrement aigu si le bain ne contient pas encore une quantité suffisante d'ions métalliques (voir fig. 3). Aux fréquences plus basses, un effet analogue se retrouve avec les bains polissant à chaud sous très faible tension (par exemple les bains à base de $CrO_3 + PO_4$), même en l'absence de tension continue. Il me semble que la complexité des phénomènes chimiques à l'anode pourrait être reliée à plusieurs phénomènes qui alterneraient et que la spectroscopie électrique est susceptible de déceler ; il serait alors intéressant de les étudier séparément et c'est le but que nous nous proposons.

ERRATUM

Mémoire P. C. CAPRON et E. CRÈVECŒUR.

Différence dans la rétention des isomères nucléaires du ^{80}Br à la suite de la capture radiative des neutrons thermiques et de résonance

Journal de Chimie Physique 1952, **49**, 29,

La quantité de Br (18 min) de T. I. libre n'est pas de 20 % mais de 43,6 %; ce qui donne lieu aux corrections suivantes qui n'ont pas d'influence sur les conclusions générales du travail :

p. 32, col. 1, lignes 8 et 4 (↑) p. 33, col. 1, lignes 8 et 13 p. 40, col. 2, ligne 2 (↑) p. 42, col. 2, ligne 11	lire 43,6 % au lieu de 20 %.

Ce qui entraîne :

p. 33, col. 1, lignes 10 et 12	lire 94,7 % au lieu de 97,3 %.
p. 42, col. 2, ligne 14	lire 5,3 % au lieu de 2,7 %.

INTRODUCTION

Un colloque international sur l'électrolyse, organisé par MM. les Professeurs R. Audubert, E. Darmois et P. Jolibois, sous l'égide du C.N.R.S., a eu lieu à Paris, du 23 au 27 mai 1952. Les communications et discussions ont eu lieu dans l'amphithéâtre de chimie, 11, rue Pierre-Curie.

En principe, ces communications et discussions devaient porter sur deux sujets principaux : études sur les sels fondus ; 2° interactions solvant-corps dissous dans les solutions électrolytiques. En fait, un certain nombre de communications ont débordé ce cadre.

I. *Etudes sur les sels fondus.* — Il a été question d'abord des méthodes générales d'étude. C'est l'objet des exposés de J. O'M. Bockris (silicates), de G. Zarzycki (cryoscopies), de G. Sutra (prévision de la dissociation). Un certain nombre de travaux ont porté ensuite sur les résultats de l'électrolyse : Potter-Bockris (hydrures fondus), J. L. Andrieux (sels fondus oxygénés), Andrieux et E. Bonnier (halogénosels fondus), M. Dodero (silicates alcalins et alcalinoterreux additionnés de TiO_2), R. Piontelli (théorie de l'obtention de l'aluminium). Mention spéciale doit être faite du travail de A. Klemm (séparations isotopiques par migration des ions).

II. *Interactions solvant-corps dissous.* — Des méthodes générales d'étude ont été proposées par B. B. Owen (conductibilité en solution étendue), par J. O'M. Bockris (vitesse de réaction et solvant), R. Audubert (cinétique de la surtension et de la corrosion), P. Jolibois (représentation graphique). Les résultats de l'électrolyse demandent dans certains cas une interprétation ; c'est le sujet des exposés de P. Jolibois (quelques exemples de perturbations), de A. Sancelme (réduction cathodique). L'interaction ions-solvant peut aller jusqu'à la formation d'ions hydratés, ce qui entraîne un certain nombre de conséquences qu'on retrouve dans les communications de A. Rousset, R. Lochet et Mlle M. Pouchat (diffusion moléculaire de la lumière), de L. H. Collet (électroosmose et variation de la concentration aux électrodes), de I. Epelboin (teneur en eau des solutions de polissage), de R. Piontelli (polarisation des métaux), de M. Haissinsky (échanges électroniques). Les interactions solvant-corps dissous peuvent conduire à la formation de combinaisons comme le montre le travail de G. Kortum (iode dans les solvants organiques). Le travail de P. Barret (pulvérisation des solutions par l'étincelle anodique) ouvre des vues intéressantes sur les interactions des ions avec tous les corps dissous.

III. *Travaux sur certains aspects de l'électrolyse.* — Un certain nombre ont porté sur les aspects thermodynamiques, comme ceux de G. Valensi (coefficients d'activité ioniques rapportés à un électrolyte de référence), de G. Maronny et G. Valensi (confrontation expérimentale), de P. Mazur (effets électrocinétiques), de I. Prigogine (milieux ionisés et polarisés). Le travail de P. Souchay et F. Tatibouet (polarographie de l'acide rhodizonique), celui de M. Bonnemay (empoisonnement de l'électrode à hydrogène), celui de J. Gilbert (vitesses d'électrophorèse) offrent d'autres aspects également intéressants.

On verra par les discussions qui ont suivi les exposés que tous les mémoires présentés avaient éveillé l'intérêt des participants au colloque ; il est tout à fait certain que de telles discussions font avancer nettement les questions traitées et il faut remercier la fondation Rockefeller et le Centre National de la Recherche Scientifique d'avoir permis la réalisation matérielle d'une telle réunion.

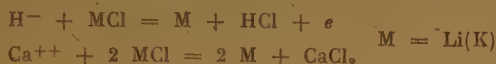
OBSERVATIONS SUR LE DÉGAGEMENT D'HYDROGÈNE A L'ANODE DANS L'ÉLECTROLYSE DES HYDRURES SALINS : NOUVELLES RECHERCHES

par E. C. POTTER et J. O'M. BOCKRIS

SOMMAIRE

L'électrolyse de LiH à 570-720° C et celle de CaH_2 dissous dans l'eutectique LiCl-KCl à 400° C a été de nouveau étudiée en relation avec la séparation anodique des isotopes de H.

La première preuve directe du dégagement de H_2 à l'anode a été donnée dans le cas de LiH. On n'a pas observé ce dégagement avec CaH_2. Les processus anodique et cathodique possibles dans lesquels l'eutectique fondu prend part pourraient être les suivants :



$$H^- + MCl = M + HCl + e \qquad M = Li(K)$$
$$Ca^{++} + 2\ MCl = 2\ M + CaCl_2$$

I. — *Le caractère électronégatif de l'hydrogène.*

La position de l'hydrogène dans la classification périodique est compatible avec l'existence de l'ion H^-, responsable en partie de la conductivité électrique de LiH près de son point de fusion (1). L'électrolyse de LiH solide par MOERS (2) a montré que Li métal est déposé à la cathode, un gaz se formant en même temps. Plus tard, PETERS (3) montra que ce gaz est formé au début en quantité correspondante à la décharge de l'ion H^- suivant la loi de FARADAY ; ce travail ne démontra pas la production partielle ou exclusive du gaz à l'anode (expériences compliquées par la décomposition thermique de LiH).

L'électrolyse de CaH_2 n'est pas démontrée, une dissociation considérable ayant lieu vers le point de fusion (4). BARDWELL (5) prétendit avoir obtenu presque quantitativement l'hydrogène formé à partir d'une solution de CaH_2 dans l'eutectique fondu LiCl-KCl à 360° C. Il n'est pas spécifié si CaH_2 est dissous sans contact avec l'atmosphère, condition essentielle car CaH_2 et LiCl sont très sensibles à la vapeur d'eau, $Ca(OH)_2$ formé dans ces conditions par LiH devenant une source de vapeur d'eau par décomposition aux températures élevées. Une répétition des expériences s'est avérée nécessaire ; elle fait partie d'une recherche plus étendue sur le dépôt simultané de H^- et D^- à partir des hydrures et deutérures salins.

TABLEAU I

Electrolyses de deux échantillons séparés de LiH (A et B)

N° de l'électrol.	Températ. de LiH	Electrol. temps/(s)	Courant (amp.)	Vol. gaz anod. (ml) à 20°C 760mmHg	Rend. en cour. pour la déc.
1 A	570°C	40	1.2	4.70	86 %
2 A	570°C	40	1.3	5.10	84 %
3 A	570°C	20	1.3	3.00	90 %
4 A	570°C	20	1.3	3.00	90 %
5 A	570°C	11	1.4	1.40	82 %
6 A	570°C	30	1.25	4.00	89 %
7 A	570°C	30	1.25	3.85	86 %
8 A	570°C	60	1.2	7.45	89 %
9 A	570°C	60	1.2	8.20	98 %
10 A	570°C	60	1.2	8.00	95 %
11 A	570°C	60	1.2	8.00	95 %
12 A	570°C	120	1.25	14.70	82 %
13 A	570°C	150	1.2	17.60	85 %
14 A	570°C	40	1.3	5.60	92 %
1 B	605°C	60	0.2	1.39	98 %
2 B	605°C	60	0.25	1.74	98 %
3 B	720°C	60	1.45	1.78	18 %
4 B	720°C	30	1.5	0.70	13 %
5 B	680°C	32	0.8	0.82	27 %
6 B	680°C	30	2.0	1.85	27 %
7 B	610°C	30	1.4	4.30	86 %
8 B	610°C	30	1.2	3.80	90 %
9 B	635°C	1050	1.4	3.20	2 %

II. — *Décharge de l'ion H^- à partir de LiH.*

La cellule utilisée pour la préparation et l'électrolyse de LiH est représentée figure 1. Elle diffère de celle de PETERS (3) de deux façons : 1°) la cathode d'acier doux et l'anode de fer pur sont séparées par un écran cylindrique en fer pour réduire l'interaction des produits d'électrolyse ; 2°) l'électrolyse a lieu sous une pression de 1 atm. de H_2 pour supprimer la dissociation thermique de LiH (pression de dissociation 27 mm Hg à 680° C). Les quantités de gaz dégagées peuvent être mesurées directement à la

température ordinaire et sous 1 atm. par déplacement du niveau du mercure dans le tube gradué pendant l'électrolyse. Le volume réel de l'hydrogène contenu dans la cellule n'est pas connu de façon précise, mais ses changements de volume sont mesurés dans des conditions connues.

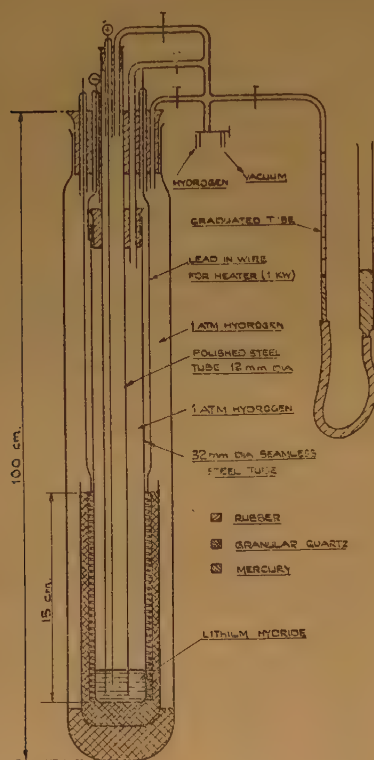


Fig. 1. — Appareil pour la préparation et l'électrolyse de LiH.

Pour préparer LiH, 10 gr. de métal à 98 % (petits cubes nettoyés superficiellement) sont introduits dans le tube d'acier de 32 mm. de diamètre interne, réduit au préalable dans H_2 à 1.000° C. La cellule est scellée ; la combinaison commence dans H_2 sec et exempt de O_2 vers 400°C. La formation de LiH est complète sous 1 atm. en 12 heures à 750° C. Après ce temps, il n'y a ni absorption ni dégagement de gaz, ce qui montre qu'il n'y a à l'intérieur ni vapeur d'eau ni air (*).

Après chaque électrolyse, le métal déposé se recombine lentement avec H_2 ; quand l'absorption du gaz a cessé, on peut recommencer une électrolyse (cf. Peters). Le tableau I donne les résultats de l'électrolyse de deux échantillons différents de LiH (A et B) avec les rendements pour la décharge de H^- sous diverses conditions. Dans chaque électrolyse, tout le gaz dégagé est formé à l'anode ; rien à la cathode, ce qui prouve sans aucun doute que H^- est déchargé à l'anode dans l'électrolyse de LiH.

Les résultats du tableau I montrent que l'électrolyse peut durer 2 min. 1/2 avec des rendements supérieurs à 80 %. Le rendement décroit quand l'électrolyse se prolonge (par exemple 1.000 sec.), quand la température atteint ou dépasse le P.F. de LiH (680° C). Li se forme à l'état liquide ; au-dessus de 680°, il flotte à la surface de LiH, en contact avec H_2 ; dès que la convection ou la diffusion favorisent la recombinaison, le rendement diminue.

III. — *Décharge de l'ion H^- à partir de CaH_2.*

CaH_2 se décompose à 1.000° C environ sans conductibilité appréciable ; on l'a dissous dans l'eutectique LiCl-KCl fondus (PF 352° C). L'électrolyse est faite dans le vide pour recueillir et identifier les gaz dégagés. CaH_2 réagit facilement ; la présence de $Ca(OH)_2$ comme impureté donne sans électrolyse un dégagement de H_2 ; une fuite dans l'appareil conduit à la formation de $Ca(OH)_2$ et à la présence d'azote.

Le métal Ca est distillé à partir d'un échantillon contenant 2 % Mg ; la méthode a été décrite précédemment (6,7). Pour la distillation, l'appareil de la figure 1 a été modifié en scellant le bas du tube d'acier de 12 mm. de sorte qu'on peut y faire passer de l'eau froide. Le calcium impur est fondu à 850° C pendant deux heures sous l'argon à 1 cm Hg (pression de vapeur 100 mm. à 800° C) ; Mg et des traces de métal alcalin se déposent sur le tube refroidi. L'appareil est refroidi, amené à 1 atm. d'argon, avant d'enlever les impuretés. Après réassemblage de l'appareil, Ca (p.v. 0,8 mm. Hg à 800° C) est distillé sur le tube refroidi à 850° C et sous 0,01 mm. Hg d'argon ; le métal contient moins de 1/1.000 Mg ; il est conservé sous l'argon. Ce métal distillé ne se combine pas à H_2 à 650° C ; il a été activé par traitement avec NH_3 liquide (9,10), ce liquide étant ensuite évaporé à — 80° C. Le métal activé réagit avec H_2 à 200° C et donne CaH_2 blanc en poudre.

La figure 2 montre la cellule électrolytique. Dans le vase supérieur en verre dur, isolé au début du vase inférieur, le mélange eutectique (40,5 % en poids de LiCl) est deshydraté par un courant de HCl sec pendant 2 heures à 500° C, puis une demi-heure à 650° C. On enlève l'excès de HCl par H_2 sec et exempt de O_2 ; les électrodes de carbone servent à étudier la courbe de décomposition de l'eutectique.

(*) Dans des expériences préliminaires, de la cémentite a été enlevée de la surface du tube d'acier doux, causant quelques erreurs dans le volume et la nature du gaz présent.

Dans la partie inférieure isolée, on prépare assez de CaH_2 pour avoir une concentration de 20 % dans l'eutectique. Pour permettre à l'eutectique fondu de couler jusqu'à CaH_2 dans le pot de fer, on tourne le bouchon du vase supérieur de façon à casser la pointe de verre avec le tube T de section elliptique ; un excès d'eutectique se solidifie dans

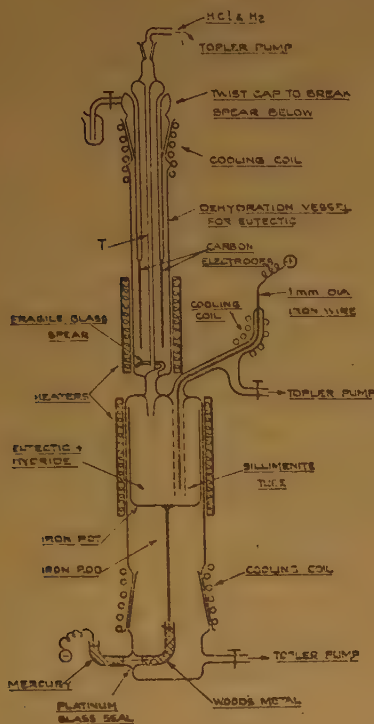


Fig. 2. — Cellule pour la préparation et l'électrolyse de CaH_2 dissous dans l'eutectique LiCl-KCl à 400° C.

le tube de connection ; on sépare de nouveau les deux vases. Les gaz dégagés par électrolyse à l'anode et à la cathode peuvent être séparément recueillis par une pompe semi-automatique de Topler graduée, séparée du vase électrolytique par un piège plongé dans N_2 liquide. Les gaz extraits sont analysés ; c'est de l'hydrogène pur, ce qui démontre l'absence de fuites, qui donneraient de l'azote.

En mélangeant l'eutectique fondu et CaH_2, de l'hydrogène se dégage à la vitesse d'environ 1 ml/h sans électrolyse (perte de 0,01 % de LiH en 1 heure). Des mesures de la vitesse de dégagement « sans électrolyse » ont été faites avant et après électrolyse, dans le but de faire des corrections.

Dans la figure 3, on donne les courbes de décomposition obtenues avec l'eutectique seul et la solution à 20 % de CaH_2. Malgré la grosse différence produite par la présence de CaH_2, des électrolyses avec 10 ma, 0,35 volt, durant 15 minutes ou 13 heures et demie n'ont pas donné de quantités appréciables d'hydrogène à la cathode ou à l'anode. On n'a pas pu faire

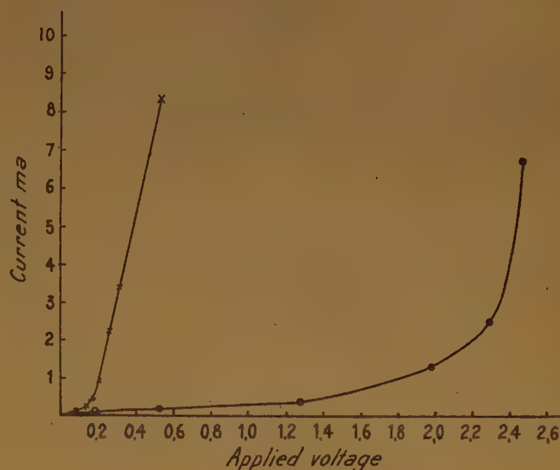


Fig. 3. — Courbes de décomposition à 400° C. *w* : eutectique LiCl-KCl. — *x* : eutectique LiCl-KCl + 20 % CaH_2 en poids.

passer des courants de l'ordre de 1 amp., car on voulait que le voltage reste assez faible pour qu'il n'y ait pas électrolyse de l'eutectique.

IV. — *Discussion.*

Les résultats du tableau I sont d'accord avec ceux de Peters, en ce qu'il est difficile de maintenir de forts rendements (3-6 B), pour des périodes dépassant quelques minutes (9 B). L'explication probable de ce résultat est la recombinaison du lithium libéré avec H_2 à 1 atm. On ne peut éviter la recombinaison en électrolysant dans le vide comme Peters, à cause de la dissociation thermique de LiH qui maintient une pression constante d'hydrogène dans la cellule.

On ne peut expliquer de même le rendement négligeable avec CaH_2, qui est stable dans le vide même à 600° C ([11]). La recombinaison de Ca et H_2 sous l'influence de la convection semble improbable à cause de la forme de la cellule et des conditions statiques utilisées. De même la diffusion de l'hydrogène vers le calcium déposé ne peut rendre compte des rendements négligeables à 10 ma. Un calcul basé sur la loi de Fick exigerait un coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le sel fondu égal à celui dans le gaz à 400° C (environ 10 g/cm²/sec). La dissolution de l'hydrogène est aussi improbable, la pression étant 1/10 mm. au-dessus du liquide et, pendant 13 heures et demie, il aurait fallu que les 25 ml de sel fondu aient dissous 50 ml de H_2 (mesurés

dans les conditions normales), d'autant plus que ce sel fondu dégage continuellement de l'hydrogène. Egalement improbable est la dissolution de H_2 dans l'anode de fer dont le volume immergé est environ 1/4 ml.

Les processus électrolytiques dans l'électrolyse de CaH_2 ne sont pas très nets à cause de la présence d'ions Li^+ ou K^+ qui pourraient se déposer à la cathode. Il est possible que K se dépose à la cathode de préférence à Ca ; cela expliquerait le faible potentiel de décomposition du système eutectique — CaH_2, KH étant le plus instable des hydrures dont la présence est possible dans le liquide. On sait de plus que, à 400-500°, Ca peut réduire LiCl et KCl en donnant le métal alcalin [12], ce qui peut exclure la présence de Ca à la cathode. On sait aussi [13] que l'hydrogène peut réduire $CaCl_2$ en hydrure à 700° C ; H^- pourrait donc réduire les chlorures alcalins en donnant le métal et HCl. Celui-ci se condenserait dans le piège à azote liquide et échapperait à la pompe de Topler.

Les résultats de ce travail indiquent que, si les hydrure et deutérure de Ca ne donnent pas de résultats, ceux de Li sont satisfaisants. Une possibilité intéressante serait que la surtension d'activation de l'ion D^- soit plus basse que celle de H^-. Le gaz dégagé à l'anode serait alors plus riche en D que l'électrolyte. C'est le contraire qui se produit pour les isotopes de l'hydrogène en solution aqueuse.

Imperial College of Science, London.

RÉFÉRENCES

(1) Lewis. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1916, **38**, 774.
(2) Moers. — *Z. anorg. Chem.*, 1920, **113**, 179.
(3) Peters. — *Z. anorg. Chem.*, 1923, **131**, 140.
(4) Guntz. — *C. R.*, 1901, **132**, 963 ; 1901, **133**, 1209 ; 1902, **134**, 838.
(5) Bardwell. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1922, **44**, 2499.
(6) Remy-Genneté. — *Ann. de Chim.*, 1933 (10), **19**, 263, 353 ; *C. R.*, 1929, **189**, 579.
(7) Herenguel et Chaudron. — XIVe Congrès Chim. Indust., 1934, *Chimie et Ind.*, numéro spécial, avril 1934, 701.
(8) Sieverts. — *Z. Elektroch.*, 1922, **22**, 16.
(9) Biltz et Huttig. — *Z. Anorg. Chem.*, 1920, **114**, 241.
(10) Johnson, Stibbs, Sidwell et Pechukos. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 318.
(11) Tompkinson. — *Chem. News*, 1921, **122**, 241.
(12) Mellor. — *Comprehensive Treatise of inorganic and theoretical Chemistry*, III, 639.
(13) *Ibid.*, III, 650.

DISCUSSION

M. Jolibois. — M. Jolibois demande à l'auteur si l'hydrure de lithium intervient seul dans la conductibilité faradique et si le chlore de potassium et de lithium peuvent jouer un rôle.

M. Bockris répond que le dégagement de composés chlorés volatils étant insignifiant, il y a lieu de considérer le rôle faradique des chlorures comme négligeable.

M. Jolibois demande si la baisse du rendement de l'électrolyse n'est pas due à l'apparition du métal au bout d'un certain temps.

Une discussion de ce phénomène se poursuit sans apporter une conclusion bien nette.

M. Audubert. — Les particules métalliques des brouillards obtenus dans les électrolyses ignées ne peuvent être regardées comme électriquement chargées à la manière des colloïdes dont les charges sont dues à des phénomènes d'ionisation superficielle qui ne peuvent exister pour les granules métalliques. En outre, le phénomène essentiel dans les électrolyses est la diffusion du brouillard.

M. Valensi. — Il me semble qu'un critère expérimental simple pourrait étayer l'explication admise par M. Bockris pour la diminution de rendement en hydrogène, en fonction du temps d'électrolyse de LiH : si la recombinaison de H_2 à Li est réellement responsable de cette diminution, la vitesse de ce phénomène diminuant avec l'écart entre la pression d'expérience et la tension de dissociation de LiH (qui est connue égale à 27 mm. de Hg à 680° C), on peut s'attendre à des rendements meilleurs, à durées égales, sous des pressions d'expérience plus voisines de la tension de dissociation, par exemple, sous 40 mm. de Hg au lieu de 1 atm. comme dans les recherches de M. Bockris.

M. Klemm. — Je crois pouvoir contredire l'opinion que, dans LiH fondu, le lithium dissous augmente beaucoup la conductibilité, en disant que Li est vraisemblablement dissous à l'état atomique et, par conséquent, ne possède aucune conductibilité métallique.

R. Lorenz et d'autres croyaient que les solutions de métaux dans les halogénures fondus étaient colloïdales ; cette opinion a été contredite par une recherche de Litel (1938 environ). Il à trouvé que :

1) ces solutions présentent une diffusion de la lumière plus petite que celle que devraient donner un colloïde ;

2) l'éclaircissement rapide de ces solutions par abaissement de température ne peut s'expliquer par sédimentation des particules colloïdales, la vitesse de chute devant être trop petite d'après la loi de Stokes.

M. Bockris. — Li ou Ca métalliques flottant sur la surface de l'hydrure fondu devraient sûrement rendre *beaucoup moindre* le rendement apparent Faraday, parce qu'une partie importante du courant passerait par conduction électronique.

M. Wynne-Jones. — Je veux demander à MM. Potter et Bockris pourquoi pensent-ils que la surtension de décharge de l'anion de deutérium est plus basse que celle de l'anion d'hydrogène ordinaire ?

M. Bockris. — Il n'y a aucun moyen de savoir de la surtension relative de H et D sera renversée à l'anode dans certains bains d'hydrures. Mais il est possible qu'il en soit ainsi et si cela *était prouvé* expérimentalement, les hypothèses finales de notre communication avec Potter seraient remplies.

M. Brenier. — Au sujet de l'intervention de la surtension pour expliquer l'apparence de comportement de Li H et de Ca H_2 dans l'électrolyse ignée, on doit être très prudent en raison de l'ignorance dans laquelle on se trouve concernant la surtension de décharge des ions H^- et D^- dans l'électrolyse ignée.

M. Bockris. — A une question posée par M. Kortüm, M. Bockris répond : il n'y a pas réduction dons le cas de LiH parce qu'il n'y a pas d'eutectique à réduire. On a utilisé un eutectique seulement avec CaH_2 qui est thermiquement instable sous pression normale s'il n'est pas dissous dans un eutectique.

SUR LA NATURE DES PRODUITS OBTENUS DANS L'ÉLECTROLYSE DES SELS FONDUS OXYGÉNÉS

par J. L. ANDRIEUX

Professeur à la Faculté des Sciences de Grenoble
Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrométallurgie

---

Il y a maintenant plus de 25 ans qu'ont été commencées, à Grenoble, des recherches sur l'électrolyse des sels fondus oxygénés. Jusqu'à cette époque, l'électrolyse des sels fondus avait surtout porté sur des bains fondus constitués par des sels simples, à point de fusion relativement bas, tels que les chlorures, les fluorures et les bromures, ainsi que par quelques oxydes dissous dans ces bains : alumine, magnésie, glucine, etc.

En raison des températures élevées que nécessite généralement la fusion des sels oxygénés et des difficultés que présente leur électrolyse, l'étude de leur décomposition avait été à peine abordée.

Les premières recherches faites à Grenoble [1] ont porté sur l'électrolyse des borates fondus et, d'une façon générale, sur les bains formés par des oxydes dissous dans l'anhydride borique et dans les borates fondus.

Le grand pouvoir dissolvant de ces substances était bien connu et la variété des bains que l'on peut obtenir, laissait espérer des recherches fructueuses. C'est pourquoi j'ai choisi l'étude de la décomposition électrolytique de ces bains comme sujet de thèse.

Les premières expériences que j'ai faites ont porté d'abord sur l'électrolyse du borax fondu, dont je me suis d'abord proposé de rechercher le mécanisme de décomposition par le courant.

Si je me permets de revenir aujourd'hui sur cette ancienne expérience, c'est qu'elle a été le point de départ des recherches ultérieures que j'ai faites avec mes collaborateurs et que je voudrais ajouter quelques précisions sur les conclusions que j'en ai tirées et sur la théorie à laquelle elles m'ont conduit.

En 1925, le borax avait déjà été électrolysé par plusieurs chercheurs sans qu'ils aient réussi à interpréter les réactions qui interviennent au cours de sa décomposition.

Moissan [2], notamment, avait, en 1892, effectué à 1.200° l'électrolyse d'un bain constitué par de l'anhydride borique contenant 20 % de son poids de borate de soude. Il avait résumé son expérience en disant : « qu'un courant de 35 A., traversant ce liquide pâteux, met en liberté, au pôle négatif, une petite quantité de sodium qui s'unit aussitôt à l'électrode de platine pour former un alliage facilement fusible. Autour du *pôle positif*, on voit se dégager des bulles d'oxygène et se former un *nuage de bore amorphe*. Seulement, dans les conditions où l'on opère, à la température de 1.200°, la majeure partie du bore mise en liberté se recombine à l'oxygène avec une incandescence très vive. La poudre légère, de couleur marron clair, que l'on obtient après lessivage à l'eau bouillante, présente bien les qualités du bore pur, mais sa quantité a été trop faible pour en déterminer la composition ».

Ainsi, pour Moissan, dans l'électrolyse d'un borate de sodium, le bore se sépare à l'anode en même temps que de l'oxygène et le sodium se sépare à la cathode de platine avec laquelle il se combine.

Dans les recherches faites postérieurement à celles de Moissan, les auteurs avaient au contraire observé que le bore se séparait à la cathode, mais ils n'avaient pas noté la mise en liberté de sodium.

Reprenant ces expériences, après avoir mis au point un dispositif d'électrolyse convenable, j'ai effectué l'électrolyse du borax fondu de façon que la température au voisinage de la cathode soit comprise entre 750 et 800°, c'est-à-dire légèrement supérieure au point de fusion du borax, en employant une cathode creuse en fer, refroidie par circulation d'eau et une anode constituée par le creuset en charbon contenant le borax fondu. Dans ces conditions, j'ai pu retirer du bain, après l'expérience, la baguette de fer cathodique à l'extrémité de laquelle s'était formée une boule de la grosseur d'une noix, ayant la composition suivante :

1°) à l'intérieur, au contact immédiat de la baguette de fer, une couche épaisse de sodium pur ;

2°) autour de cette couche, une couche grise formée de sodium mélangé à des particules de bore ;

3°) une mince couche de bore ;

4°) à la surface extérieure, une couche blanche de bain solidifié.

Comment interpréter les résultats de cette expérience, sinon admettre que dans une première phase du sodium métallique est libéré par réaction primaire et que dans une deuxième phase, par réaction secondaire, le sodium réagit sur le bain environnant en mettant du bore en liberté pendant que de l'oxygène se dégage à l'anode de charbon dont il provoque la combustion.

Cette interprétation paraît la plus logique si l'on se souvient de la réaction classique d'Henri Sainte-Claire-Deville et Wöhler :



$$2\,B_2O_3 + 3\,Na = 3\,NaBO_2 + B$$

sur laquelle est basée la préparation du bore par réduction de l'anhydride borique par le sodium métallique.

Lorsqu'on effectue cette électrolyse à une température supérieure à 900°, la réaction de réduction cathodique devient plus énergique ; le sodium est en partie volatilisé, de sorte qu'il est difficile d'observer sa présence à l'état métallique ; il semble que le bore se sépare directement à la cathode.

Si l'intensité du courant est élevée, le sodium et le bore sont entraînés par les courants de convection et viennent brûler à la surface du bain ou vers l'anode où se sépare l'oxygène. On comprend pourquoi Moissan n'a pu observer d'une façon précise les différentes phases de l'électrolyse et recueillir qu'une très faible quantité de bore.

D'après cette expérience, on peut considérer le borate de sodium comme une dissolution de l'oxyde de sodium dans l'anhydride borique fondu.

Ce dernier ne conduisant pratiquement pas le courant (sa conductivité est de $0{,}210 \times 10^{-4}$ ohm^{-1} par cm. à 900°) joue le rôle de diélectrique ionisant ; on est amené à penser que l'oxyde de sodium qui s'y trouve en solution est dissocié en cathions $\overset{+}{Na}$ et anions $\overset{=}{O}$. Le passage du courant libère par réaction primaire le sodium à la cathode et l'oxygène à l'anode. Puis, par réaction secondaire, le sodium réagit sur le bain pour réduire l'anhydride borique et libérer le bore.

Si l'on remarque que la plupart des anhydrides sont de mauvais conducteurs à l'état fondu, il semble que l'on puisse généraliser en disant qu'un sel oxygéné peut être envisagé comme résultant de la dissolution d'un oxyde métallique dans un anhydride fonctionnant comme diélectrique ionisant.

Au lieu de représenter la molécule de borax par la formule $B_4O_7.Na_2$, il m'a semblé préférable de reprendre l'ancienne notation et d'écrire la formule du borax $2\,B_2O_3.Na_2O$.

La première formule conduit à penser que la dissociation ionique donne naissance aux cathions $\overset{+}{Na}$ et aux anions $\overset{=}{B_4O_7}$ se déplaçant en bloc vers l'anode pendant l'électrolyse. (C'est probablement ce que pensait Moissan quand il écrivait que : « autour du pôle positif, on voit se dégager des bulles d'oxygène et se former un nuage de bore amorphe »), ce qui laisse supposer que Moissan admettait que l'anion B_4O_7 était réduit à l'anode à l'état de bore, ou bien que, perdant sa double charge négative, il donnait $2\,B_2O_3 + \frac{1}{2}\,O_2\nearrow$. L'oxygène se dégageant, la région anodique s'enrichirait constamment en anhydride borique. Dans ce cas, la tension d'électrolyse devrait augmenter, ce que je n'ai pas remarqué dans mes expériences.

Dans notre interprétation, au contraire, la molécule Na_2O serait dissociée en deux cathions $\overset{+}{Na}$ se déplaçant vers la cathode et en un anion $\overset{=}{O}$ se déplaçant seul vers l'anode.

Quant à l'anhydride borique, j'ai supposé qu'il reste en place et qu'il joue simplement le rôle de « support » et de diélectrique ionisant.

Les travaux récents de Zarzycki ([3]) confirment en grande partie cette théorie. Toutefois, Zarzycki admet que l'anion $\overset{=}{O}$ provient de la dissociation de $\overset{=}{B_4O_7}$ en $2\,B_2O_3$ et $\overset{=}{O}$. C'est un point à préciser.

De toute façon, le résultat est le même et il ne fait pas de doute que par réaction primaire de l'oxygène se dégage à l'anode et que du sodium se sépare à la cathode.

L'expérience montre que le sodium réagit ensuite sur le milieu environnant pour réduire une quantité correspondante d'anhydride borique et libérer du bore. Celui-ci est donc obtenu par réaction secondaire D'ailleurs, l'analyse montre qu'il n'est pas pur ; il contient un peu de sodium et une quantité notable d'oxygène ; c'est plutôt un mélange de sous-oxyde de bore et d'une petite quantité de borure de sodium, car sa composition n'est pas toujours la même.

Si l'on considère les énergies libres de formation de B_2O_3 (1/3 B_2O_3 $93^{c},7$) et de Na_2O ($102^{c},9$), on comprend que le sodium puisse réduire l'anhydride borique, mais ces énergies libres sont très voisines l'une de l'autre, de sorte que le sodium est un mauvais réducteur de B_2O_3 et que la réduction est incomplète.

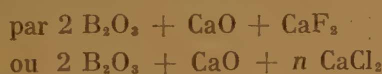
Il faut tenir compte aussi du fait que, d'après l'équation de réduction de Sainte-Claire-Deville et Wöhler, la réduction n'est possible qu'à la condition que le borate à réduire soit plus riche en anhydride borique que le métaborate ; elle se ralentit au fur et à mesure qu'elle évolue. Si l'on électrolyse un bain dont la composition est voisine de celle du métaborate, on n'obtient plus que du sodium mélangé à une petite quantité de bore.

De l'expérience fondamentale précédente, on peut aussi déduire que tous les métaux dont les oxydes possèdent des énergies libres de formation supérieures à celle de l'anhydride borique doivent réduire les tétraborates correspondants. C'est ce que l'expérience a vérifié : en électrolysant un bain constitué par du tétraborate de calcium, $2\ B_2O_3.CaO$ (obtenu en fondant un mélange de deux molécules de B_2O_3 et d'une de CaO), j'ai obtenu un mélange de bore et de borure de calcium à la cathode. La formation de ce dernier composé s'explique facilement en admettant que l'oxyde de calcium dissous dans B_2O_3 est dissocié en ions $\overset{=}{O}$ et $\overset{+}{Ca}$, que le calcium libéré à la cathode réduit B_2O_3 pour donner du bore et enfin qu'une partie du calcium cathodique se combine au bore mis en liberté pour former le borure de calcium, CaB_6.

J'ai obtenu de la même façon les borures SrB_6, BaB_6.

Une grosse difficulté s'est présentée lorsqu'il s'est agi d'électrolyser des tétraborates à très hauts points de fusion. Je l'ai résolue en leur ajoutant des sels halogénés : fluorures ou chlorures correspondants ; les bains ainsi obtenus sont plus fusibles et plus fluides ; ils peuvent être électrolysés à des températures comprises entre 800 et 1.100°.

Par exemple, les bains formés



par $2\ B_2O_3 + CaO + CaF_2$

ou $2\ B_2O_3 + CaO + n\ CaCl_2$

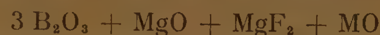
permettent d'obtenir facilement le borure de calcium.

L'addition de fluorure ou de chlorure permet aussi d'augmenter la concentration du cathion réducteur.

L'électrolyse du bain formé par le mélange $2\ B_2O_3 + MgO + MgF_2$, donne du bore contenant seulement un peu de borure de magnésium, ce dernier étant peu stable à haute température.

Le bore ainsi obtenu par réaction secondaire du magnésium naissant sur B_2O_3, a une composition voisine de celle du bore préparé par le procédé de Moissan consistant à réduire l'anhydride borique par le magnésium métallique.

L'emploi de ce bain de borate et fluorure de magnésium ne conduit pas seulement à un procédé électrolytique de préparation du bore ; je l'ai utilisé aussi pour préparer la plupart des borures métalliques en lui ajoutant une certaine quantité de l'oxyde du métal dont il s'agit d'obtenir le borure. La composition générale de ce bain est, par exemple :



$$3\ B_2O_3 + MgO + MgF_2 + MO$$

Au cours de l'électrolyse de ces bains, le magnésium mis en liberté par réaction primaire réduit simultanément B_2O_3 et l'oxyde MO du métal dont on se propose d'obtenir le borure.

J'ai obtenu de cette façon la plupart des borures métalliques, notamment ceux des métaux alcalino-terreux, des métaux des terres rares, du manganèse, du titane, du zirconium, du vanadium, du chrome, du tungstène, du molybdène, de l'uranium, du tantale et du colombium.

Ces composés binaires peuvent aussi être préparés en employant des bains à base de tétraborates et fluorures de lithium ou de calcium dont les cathions ont une très grande activité réductrice.

Lorsque le métal libéré par réaction primaire n'est pas susceptible de réduire l'anhydride borique, c'est-à-dire lorsque la chaleur de formation de son oxyde (pour un atome d'oxygène) est inférieure au tiers de celle de B_2O_3, c'est le métal que l'on obtient. Ainsi, en électrolysant dans le borax fondu de l'oxyde de zinc ou d'étain, de l'anhydride tungstique ou molybdique, de l'oxyde de fer, de cadmium, de nickel, de cobalt, d'antimoine, de plomb ou de cuivre, les métaux correspondants sont mis en liberté, soit à l'état fondu, soit à l'état cristallisé.

Il est également possible, de cette façon, d'obtenir certains alliages métalliques lorsque le bain contient plusieurs oxydes.

En somme, l'électrolyse des borates ou des oxydes dissous dans l'anhydride borique donne, suivant les cas, soit du bore, soit des borures, soit des métaux ou des alliages.

Les considérations précédentes s'appliquent également, dans leur ensemble, à l'électrolyse des silicates fondus. On peut les considérer aussi comme résultant de la dissolution d'oxydes métalliques dissociés dans l'anhydride silicique servant de diélectrique ionisant.

La chaleur de formation de la silice ($\frac{1}{2}\ SiO_2 = 104^c$) étant voisine de celle de l'anhydride borique ($\frac{1}{3}B_2O_3 = 93\ ,7$), leur décomposition électrolytique conduit à des résultats analogues. On obtient soit du silicium, soit des siliciures, soit des métaux ou des alliages. Les expériences sont ici très laborieuses ; M. Dodero [4], qui les a effectuées, a généralement utilisé des bains constitués par des silicates additionnés de fluorures. Il a également utilisé comme additions des fluosilicates ; il en donnera un exemple dans sa communication.

L'électrolyse des oxydes dissous dans les phosphates fondus peut s'effectuer de la même manière que celle des borates et des silicates. Elle est plus facile car les bains sont plus fusibles et plus fluides. L'anhydride phosphorique ayant une chaleur de formation relativement faible ($\frac{1}{5}$ P_2O_5 = 72^c) est réduit par la plupart des métaux libérés à la cathode et ce sont surtout des phosphures qui se forment. M. Chêne [5] a préparé la plupart d'entre eux ; il a obtenu également quelques métaux : fer, nickel, cobalt, tungstène et molybdène, en employant des bains contenant de fortes proportions d'oxydes et de sels halogénés. A partir de bains contenant des arséniates et des oxydes métalliques, nous avons obtenu des arséniates [6].

Après électrolyse de quelques carbonates, nous avons pu recueillir du carbone ou des carbures [7] ; après celle de quelques sulfates, nous avons constaté la formation de sulfures.

Enfin, tout récemment, E. Bonnier [8], en électrolysant les aluminates, a préparé divers alliages d'aluminium.

En somme, nous avons montré que l'électrolyse des bains complexes formés de sels oxygénés, additionnés généralement de sels halogénés, permet d'obtenir des produits extrêmement variés : métalloïdes, métaux, alliages, composés binaires.

Ainsi, la théorie à laquelle j'ai été conduit en étudiant la décomposition électrolytique des borates a été confirmée généralement par les résultats des recherches ultérieures sur l'électrolyse de plusieurs autres sels oxygénés. Elle éclaire maintenant les travaux que nous poursuivons dans la même voie.

RÉFÉRENCES

(1) J. L. Andrieux. — Recherches sur l'électrolyse des oxydes métalliques dissous dans l'anhydride borique ou les borates fondus, *Thèse*, Paris, 1929, Masson, édit. ; *Ann. de Chimie*, X, t. 12, 1929, p. 423-507.

(2) H. Moissan. — *Comptes Rendus*, t. CXIV, 1892, p. 392.

(3) G. Zarzycki. — Cryoscopie dans le borate de lithium fondu, *C. R.*, **234**, 1952, p. 95.

(4) M. Dodero. — Recherches sur l'électrolyse des silicates fondus, *Thèse*, Grenoble, 1937, Allier, édit.

(5) M. Chêne. — Recherches sur la préparation des phosphures métalliques par électrolyse ignée, *Thèse*, Grenoble, 1942, Masson, édit.

(6) J. L. Andrieux et A. Canaud. — Sur la préparation électrolytique des arséniures de fer, *C. R.*, 1944, **218**, p. 710-711.

(7) G. Weiss. — Recherches sur la préparation des composés binaires du molybdène et du tungstène par électrolyse ignée, *Thèse*, Grenoble, 1946, Masson, édit.

(8) É. Bonnier. — Sur l'électrolyse des aluminates fondus et la préparation de l'aluminium et de ses alliages, *Thèse*, Grenoble, 1951.

DISCUSSION

M. Briner. — Dans sa théorie si féconde, le Professeur Andrieux considère « un sel oxygéné fondu comme dissocié en molécules d'oxyde acide et d'oxyde basique, l'oxyde acide non conducteur servant de support ionisant à l'oxyde basique, dissocié à son tour en cation métal et anion oxygène ». La décharge de ces acides oxygénés ne pourrait-elle pas impliquer une formation *primaire* de l'oxygène à l'anode dans l'obtention de l'aluminium dans le procédé industriel utilisé. Le potentiel de décharge des ions fluor, de beaucoup plus élevé que celui des ions oxygénés pourrait alors favoriser la décharge des ions oxygénés malgré leur faible concentration par rapport à celle de ions fluor. C'est ainsi d'ailleurs que par la grande différence de potentiel de décharge des ions Na et des ions H l'on explique la décharge des ions H et non celle des ions Na dans l'électrolyse aqueuse de NaCl, de NaOH, etc.

M. Andrieux. — Dans les bains constitués par de l'alumine dissoute dans la cryolithe fondue, l'alumine est dissociée, tout au moins partiellement, comme l'ont montré MM. Darmois et Rolin ; il existe donc des ions Al^{+++} et $\overline{\overline{O}}$.

Néanmoins, en raison de la faible concentration des ions Al^{+++}, je pense que l'aluminium, qui se sépare à la cathode, provient non seulement par réaction primaire de ces ions Al^{+++}, mais aussi, et surtout, par réaction secondaire, de la réduction du fluorure d'aluminium par le sodium dont la concentration des ions (par dissociation du fluorure de sodium est beaucoup plus grande que celle des ions Al^{+++}.

A la suite de la question posée par M. Jolibois, nous répondons :

1. nous employons les anciennes formules dualistiques pour représenter les sels oxygénés parce qu'elles indiquent les proportions des molécules d'anhydrides et d'oxydes métalliques qui constituent les bains d'électrolyse ;

2. on peut imaginer que certains ions qui existent dans les bains constitués par des sels fondus, s'entourent, comme dans les solutions aqueuses, de molécules non ionisées ; il y a là toute une étude à faire.

M. Darmois. — Je pense que ClK est dissocié entièrement en ions une fois fondu.

M. Jolibois. — A l'hypothèse énoncée par M. Darmois, on peut peut-être répondre que si dans les sels fondus la dissociation était complète, la conductibilité électrique aurait une valeur extrêmement grande, puisqu'au voisinage des électrodes un nombre immense d'ions serait toujours à portée pour neutraliser les charges avec une concentration thermodynamique de 0,5.

SUR LA PRÉPARATION D'ALLIAGES SILICIUM-TITANE PAR ÉLECTROLYSE IGNÉE

par MAURICE DODERO
Professeur à la Faculté des Sciences de Grenoble

On sait que le silicium et le titane présentent beaucoup d'affinité l'un pour l'autre et que l'on a toujours obtenu des combinaisons ou des alliages lorsque le silicium a été utilisé pour la réduction des composés du titane. C'est ainsi que MOISSAN a été conduit au siliciure SiTi en réduisant TiO_2 par Si [1] et que LEVY a obtenu un alliage de silicium et de titane en réduisant le tétrachlorure de titane par le silicium à 1.400° [2]. On pouvait donc penser obtenir des alliages analogues en électrolysant des silicates alcalins ou alcalinoterreux, ou encore des fluosilicates alcalins, additionnés d'oxyde de titane ou d'autres composés de titane, électrolyse dans lesquelles le silicium et le titane prendraient naissance simultanément. De tels alliages ont été obtenus en effet par ce procédé [3] [4] et c'est le mécanisme de leur formation que nous nous proposons d'expliquer.

I. — *Electrolyse des silicates alcalins et silicates alcalinoterreux additionnés d'oxyde TiO_2.*

L'électrolyse des silicates est très difficile à conduire lorsque ceux-ci ne sont pas additionnés de fondants. Le point de fusion et la viscosité sont trop élevés. L'addition de sels halogénés tels que les fluorures est nécessaire et, par suite, le bain est formé d'un mélange. En ayant soin de prendre le silicate et le fluorure du même métal, il n'y a qu'une sorte de cation dans le bain et la réaction primaire ne peut pas être autre que sa neutralisation.

C'est ainsi que dans l'électrolyse du silicate de sodium additionné de fluorure de sodium, c'est le sodium qui apparaît par réaction primaire. On le voit se former et brûler à la cathode.

Ce sodium réagit ensuite sur le bain et donne alors, par réaction secondaire, du silicium.

On peut se demander comment s'effectue la décomposition électrolytique : à l'anode, c'est de l'oxygène qui se dégage et non du fluor ; on ne peut donc pas considérer l'électrolyse comme celle d'un fluorure, mais comme celle d'un oxyde. La décomposition électrolytique est tout à fait analogue à celle qui a été mise en évidence par L. ANDRIEUX dans l'électrolyse des borates et confirme sa théorie, devenue classique, qui considère un sel oxygéné fondu comme dissocié en molécules d'oxyde acide et d'oxyde basique, l'oxyde acide non conducteur servant de support ionisant à l'oxyde basique, dissocié à son tour en cations métal et anions oxygène.

Un bain tel que :



$$SiO_3Na_2 + NaF$$

pourra donc s'écrire :



$$SiO_2\text{-}Na_2O\text{-}NaF$$

ou encore, du point de vue électrolytique :



$$SiO_2,\ Na^+,\ F^-,\ O^{--}$$

Si l'on ajoute à ce bain de l'oxyde de titane TiO_2, deux cas peuvent s'envisager : ou bien TiO_2 se dissocie en donnant un cation Ti, ou il se comporte comme la silice et reste à l'état de molécule non ionisée. Tout concourt à penser, d'après les propriétés chimiques connues, que c'est de cette deuxième façon que cet oxyde se comportera et récemment il a été établi par des études cryoscopiques dans la cryolithe [5] et dans le borate de lithium [6] qu'il n'y avait pas dissociation.

Si l'on précise que la réaction secondaire est une réaction purement chimique se produisant sans transfert électronique à l'électrode et à une certaine distance de celle-ci, on doit pouvoir vérifier que le potentiel de l'électrode n'est pas modifié. C'est bien ce que l'on constate en effet lorsqu'on trace les courbes représentant l'intensité en fonction de la tension d'électrolyse. Ces courbes se superposent exactement avant et après l'introduction de l'oxyde (fig. 1).

Il en est de même dans les bains de silicate de lithium (fig. 2).

Avec le silicate de calcium, les courbes ne coïncident pas, mais la tension de décomposition reste la même et la non-influence de l'oxyde TiO_2 est encore très marquée, car les courbes conservent les formes en S bien particulières qu'elles possèdent dans les silicates alcalino-terreux (fig. 3).

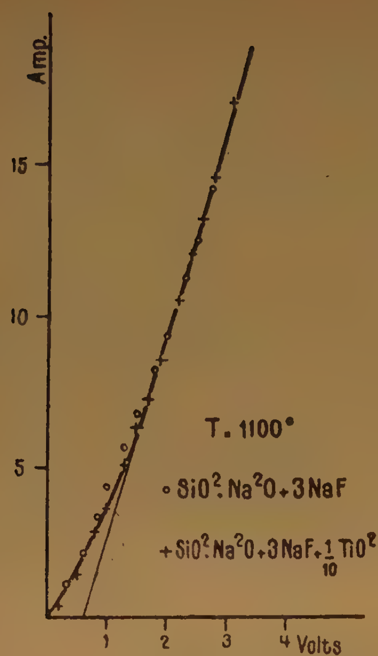


Fig. 1.

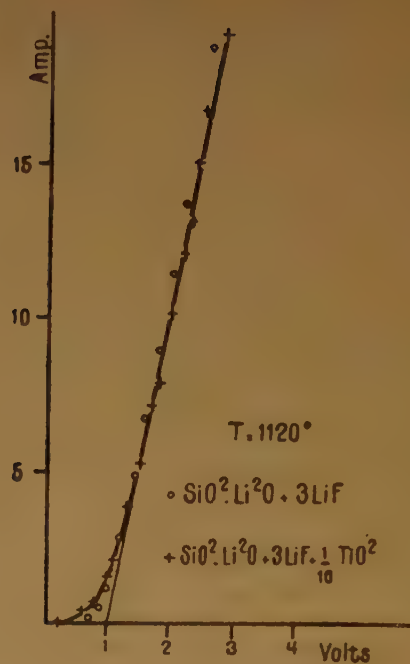


Fig. 2.

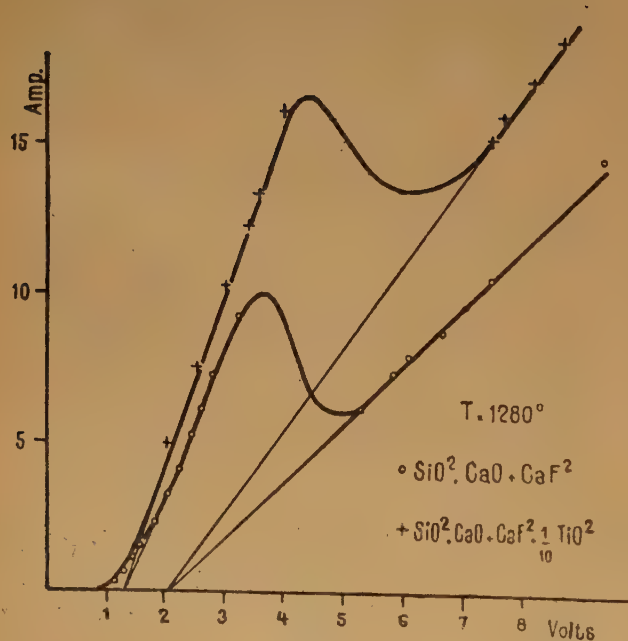


Fig. 3.

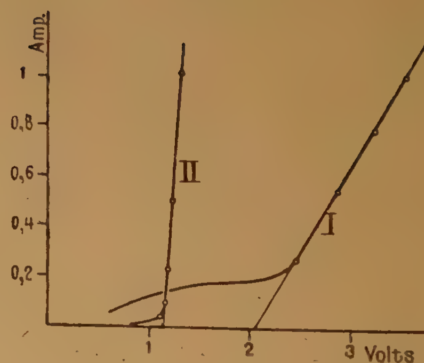


Fig. 4. — Anode et cathode en platine. Température : 900° C.

Bain { $SiO^2.Na^2O + 2\,NaF$ — Courbe I.
$SiO^2.Na^2O + 2\,NaF + \frac{1}{3}\,Fe^2O^3$ — Courbe II.

Les courbes auraient été profondément modifiées si un nouveau cation était intervenu, comme on l'observe en ajoutant un peu d'oxyde de fer au silicate (fig. 4).

Voici la composition de quelques bains et la nature des produits cathodiques obtenus :

$SiO_2 . Na_2O + 3NaF + \frac{1}{10} TiO_2$	1000°	sous oxyde de titane.
$SiO_2 . Li_2O + 3 LiF + \frac{1}{10} TiO_2$	1000°	Si libre — Si Ti.
$SiO_2 . CaO + 2 CaF_2 + \frac{1}{10} TiO_2$	1150°	Si libre — Si/Ti.

Les électrolyses ont été conduites avec le procédé de formation de la boule cathodique. Après avoir retiré cette boule, on la pulvérise et, par lavage à l'eau et aux acides concentrés, on isole de fines parcelles de silicium libre et d'alliages silicium-titane. On élimine le silicium par un rapide lavage à la soude.

Après l'examen de ces résultats, on peut se demander comment s'est formé l'alliage de silicium et de titane. On a le choix entre la réduction de TiO_2 par le silicium (réduction possible déjà signalée par MOISSAN) ou par le métal réducteur prenant naissance à la cathode. C'est cette dernière réaction la plus probable. En effet, les résultats de l'électrolyse varient avec la nature de ce métal réducteur : lorsque c'est le sodium qui agit, il ne se forme que du sous-oxyde de titane, au contraire avec le potassium, le lithium, le calcium... on obtient bien l'alliage silicium-titane et cependant, dans les deux cas, il y a formation de silicium. Enfin, dans de nombreuses électrolyses, nous avons reconnu la présence de titane, non allié au silicium, présence reconnaissable au fait que les parcelles métalliques, disséminées dans la boule cathodique, sont attaquées par ClH dilué. Le titane pur ne se formerait pas, si c'était le silicium qui agissait comme réducteur.

On admettra ensuite que le siliciure et l'alliage de silicium ne se forment qu'après la réduction de la silice d'une part et de TiO_2 d'autre part, le silicium et le titane, une fois en présence, se combinant l'un à l'autre en proportions définies puis formant, avec le silicium en excès, un alliage.

On remarque que le rendement quantitatif est mauvais. Cela tient précisément à la formation du produit par réaction secondaire et aussi en grande partie, à la difficulté de le récupérer alors qu'il est disséminé dans la boule cathodique.

II. — *Electrolyse de fluosilicate de potassium additionné d'oxyde TiO_2.*

L'électrolyse des fluosilicates additionnés d'oxydes peut tout à fait se comparer à l'électrolyse des silicates. Il suffit de remarquer, par exemple, que le silicate SiF_6K_2 peut être considéré à l'état fondu, comme étant dissocié en SiF_4 et 2 KF. On sait du reste, que cette dissociation est accompagnée de la volatilisation partielle de SiF_4 à haute température. SiF_4 constitue, comme la silice, un milieu ionisant dans lequel le fluorure de potassium est dissocié en ions K^+ et en ions F^-. Le bain d'électrolyse :



$$SiF_6K_2$$

peut donc s'écrire comme étant formé des constituants :



$$SiF_4\text{-}KF$$

ou encore, du point de vue électrolytique :



$$SiF_4,\ K^+,\ F^-$$

Au cours de l'électrolyse, le potassium se sépare à la cathode et réduit SiF_4 par réaction secondaire. Si l'on ajoute TiO_2 et si l'on admet que TiO_2 se dissout simplement dans le bain sans réagir avec celui-ci et sans se dissocier, le potassium réduit cet oxyde de la même façon que dans l'électrolyse du silicate additionné d'oxyde.

On obtiendra ainsi un mélange de silicium et de titane plus ou moins siliciuré.

Une composition molaire de bain, convenant à l'électrolyse est :



$$SiF_4 . 2\ KF + \frac{1}{10} TiO_2$$

La solubilité de TiO_2 dans le fluosilicate est faible et il est difficile de constituer des bains plus riches.

Cette électrolyse effectuée avec une cathode refroidie et avec le procédé d'extraction de la « carotte » analogue à celui que l'on utilise pour le calcium, peut donner des cristaux bien formés de siliciure Si_2Ti. L'opération est assez délicate parce que la carotte se forme mal, il faut opérer à température aussi basse que possible, environ 850°. Au-dessous de cette température, le bain commence à se solidifier, au-dessus, il se décompose avec formation de fumées blanches. Après avoir mis la cathode au contact du bain, on la relève progressivement au fur et à mesure que l'électrolyse se poursuit. On obtient ainsi, sous 20 A. et 9 v. environ, une carotte de 2 cm. de long que l'on broie, désagrège et lave à l'eau chaude pour éliminer la partie soluble. Il reste un mélange de bain, de silicium libre et de siliciure. On traite à l'acide chlorhydrique dilué, puis concentré bouillant pour dissoudre le bain, puis par SO_4H_2 jusqu'à

fumées blanches pour dissoudre TiO_2 non réduit, enfin, on traite par de la soude à 5 % pour attaquer la silice et le silicium libre. L'attaque ne doit pas être prolongée, car le siliciure est aussi attaqué. On isole ainsi le siliciure Si_2Ti.

III. — *Obtention d'alliages.*

On connait le diagramme de fusion des alliages Si-Ti (8). Il présente deux eutectiques remarquables fondant tous deux à 1.330° C ; l'un titrant 8,5 % Si, l'autre 78 % Si (fig. 5).

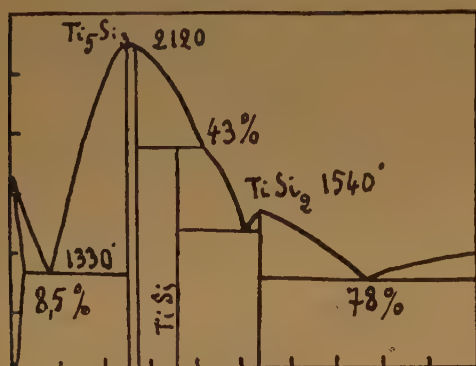


Fig. 5.

Dans les conditions où nous avons précédemment opéré, les produits obtenus par électrolyse des silicates et des fluosilicates ont toujours été formés d'un mélange de siliciure et de silicium libre ; l'électrolyse effectuée à plus haute température avec des bains très riches en silice, nous a donc conduit normalement à des régules d'eutectique à 78 % Si.

Une composition de bain utilisée à 1.200° avec 30 A sous 10 volts a été :



$$2\,SiO_2CaO + CaF_2 + \frac{1}{10}\,TiO_2$$

Bien que la température moyenne du bain ait été inférieure à la température de fusion la plus basse indiquée par le diagramme, l'alliage a cependant fondu, sans doute en raison de l'élévation locale de température résultant de la chaleur dégagée par la réaction secondaire de réduction.

Il ne nous a pas été possible d'obtenir l'alliage à 8,5 % de silicium avec ce bain, la différence de proportion entre la quantité de silice et la quantité de TiO_2 étant trop forte. Mais nous nous proposons dans des essais ultérieurs, en utilisant des mélanges de fluosilicate de potassium et de fluotitanate de potassium, isomorphes, que l'on peut mélanger en toutes proportions, d'atteindre l'alliage eutectique le plus riche en titane, si toutefois les bains résistent à la haute température à laquelle il faut opérer.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Moissan. — *C. R.*, 70, p. 290, 1895.
(2) Levy. — *C. R.*, 121, p. 1148, 1895.
(3) M. Dodero. — *Recherches sur l'électrolyse des silicates fondus*, Thèse, Grenoble, 1937.
(4) M. Dodero. — *C. R.*, 208, p. 799, 1939.
(5) Rolin. — *Cryoscopie dans la cryolithe fondue*, Thèse, 1951.
(6) E. Darmois et G. Zarzycki. — *Cryoscopie dans le borate de lithium fondu.*
(7) Diagramme Si/Ti, *Iron Age*, oct. 1925, p. 100-103, 1951.

DISCUSSION

M. Bockris. — Je pense que quelques difficultés peuvent provenir de ce que M. Dodero admet la présence de molécules SiO_2. Il existe un certain nombre de preuves (analyse aux rayons X, explication de la viscosité, de la conductibilité, etc.) qui indiquent que tous les silicates et probablement les borates, phosphates, etc. ont une » structure réticulaire » et consistent alors en configurations variées d'anneaux, chaînes, lamelles, dans lesquelles l'oxygène est coordonné en tétraèdres autour des atomes Si. Partant de SiO_2 pur liquide et ajoutant un oxyde comme par exemple CaO, on trouve, quand on adopte un modèle réticulaire, que le « degré de réticulation » décroît ; une liaison —Si — O — Si — est rompue et on finit par atteindre la structure correspondant aux ions orthosilicate SiO_4^{4-}. De cette façon, les molécules SiO_2 ne peuvent pas être admises comme présentes. Si la stoechiométrie indique leur production dans une réaction, on peut les écrire *formellement*, étant entendu qu'en réalité un changement plus complexe a eu lieu. J'ai discuté ces problèmes dans un mémoire qui vient de paraître (Bockris, Kitchener et Davies, 1952). Quand on ajoute TiO_2 ou un autre oxyde contenant des cations de faible rayon et de forte charge, de sorte que $\frac{z}{\varepsilon a^2}$ soit grand (z, valence du cation ; ε, constante diélectrique du milieu, *a*, distance du centre du cation métallique au centre d'un O voisin au minimum d'approche), l'ion Ti a un tel pouvoir déformant sur les ions O qu'il peut entrer en concurrence avec les ions Si^{4+}. De cette façon, des ions O^{--} primitivement accolés à des Si doivent s'attacher à des Ti pour former des ions. L'explication des phénomènes qui ont lieu dans de tels systèmes (ZrO_2-SiO^2 sera semblable) est plus difficile). Je crois cependant que M. Dodero devrait tenir compte de ces faits dans l'interprétation de ses résultats expérimentaux.

SUR L'ÉLECTROLYSE DES HALOGÉNOSELS FONDUS

par J. L. ANDRIEUX
Directeur de l'E.N.S. d'Electrochimie et d'Electrométallurgie de Grenoble
et E. BONNIER
Chef de Travaux à la Faculté des Sciences de Grenoble

La théorie de l'électrolyse ignée, exprimée dès 1929 (1) par l'un de nous, est basée sur le fait que tout sel oxygéné fondu peut être considéré comme une solution ionisée de l'oxyde métallique basique dans l'anhydride auquel il est associé, ce dernier fonctionnant comme diélectrique ionisant. Il nous est apparu au cours de recherches sur différents fluosels et en particulier sur le fluoaluminate de sodium — cryolithe — qu'une analogie frappante de constitution et de comportement électrolytique devait exister entre ces composés et les sels oxygénés correspondants. Nous avions pu déjà, au cours d'études radiocristallographiques des fluo et oxy-aluminates de sodium, observer les similitudes des diagrammes de poudre de ces composés et plus récemment (2), mettre en évidence des échanges entre fluor et oxygène dans la cryolithe fondue à l'air libre ; l'oxygène fixé par le fluosel déplace le fluor de l'anion, transformant le composé en aluminate monosodique.

Le comportement électrolytique du fluoaluminate devait nous convaincre de l'analogie que faisaient pressentir ces premières constatations.

Electrolyse de la cryolithe pure fondue.

Nous avons en effet étudié l'électrolyse de la cryolithe pure dans le but d'en décomposer le mécanisme. Il convenait dans un premier temps d'isoler la réaction primaire : pour cela, nous avons cherché à paralyser, totalement ou partiellement, les réactions secondaires et avons employé à cet effet différents artifices.

1. — *Electrolyse avec cathode liquide en plomb.*

De nombreuses expériences de ce genre avaient été effectuées déjà (3) sur des bains de cryolithe-alumine et avaient conduit leurs auteurs à constater la formation d'un alliage Pb-Na. Nous avons repris ces essais en électrolysant le fluoaluminate de sodium pur ; la durée des expériences était d'une heure environ, le courant d'électrolyse de 20 ampères et la température du bain de 1.010° C. Dès les premières minutes de marche, le phénomène de l'emballage se manifeste, portant la tension au voisinage de 40 à 45 volts, néanmoins une marche stable peut être obtenue. A la fin de l'expérience, on peut constater la présence de quantités importantes de sodium — 2,5 à 4 g. — allié à la masse cathodique et de faibles proportions seulement d'aluminium métal — 0,2 à 0,5 g. — réparti en fins globules à la surface de la cathode et sur les parois du creuset qui, naturellement, fonctionnent aussi comme cathode, bien que l'on ait pris la précaution de rapprocher le plus possible l'anode centrale du fond de la cellule. Pour être parfaitement concluants, ces essais eussent dû être effectués dans des creusets masqués dont seul le fond recouvert de plomb liquide eût fonctionné comme cathode, mais nous avons craint de polluer l'électrolyte par des oxydes métalliques provenant du revêtement. Néanmoins, dans les conditions opératoires indiquées, la disproportion entre les quantités de sodium et d'aluminium recueillies est remarquable. Celle-ci s'explique aisément si l'on admet que le sodium est formé par réaction primaire, l'aluminium provenant d'une réduction chimique ultérieure opérée par le métal alcalin. En effet, au fur et à mesure de sa formation, le sodium s'allie au plomb, son activité se trouve de ce fait réduite dans de grandes proportions, ce qui entraîne une diminution comparable de l'efficacité des réactions secondaires.

2. — *Electrolyse avec cathode refroidie.*

Deux types de cathodes ont été utilisés : cathodes de fer et cathodes de graphite, toutes deux parcourues par un courant d'eau réglable permettant d'obtenir un refroidissement variable. Ces deux dispositifs ont chacun leur raison d'être : le premier provoque un refroidissement plus énergique que le second, mais ne permet pas de conclure avec sûreté, lorsqu'on veut prouver qu'il n'y a pas formation d'aluminium cathodique.

Les essais ont été conduits dans les mêmes conditions que les précédents ; cependant, la température a été portée à 1.020-1.030° C afin de diminuer les risques de « figeage » que peut entraîner l'emploi d'une électrode refroidie. Dans toutes nos expériences, nous avons isolé sur la cathode une couche de sodium métal, dont l'importance est d'autant plus grande que le refroidissement a été, durant l'électrolyse, plus intense. Parallèlement, on observe la formation de fins globules d'aluminium dont le nombre et le volume diminuent avec l'accroissement du refroidissement cathodique, pour s'annuler même complètement lorsque celui-ci est relativement fort.

Il semble donc bien que le refroidissement paralyse, partiellement ou totalement selon les conditions, la réaction de formation de l'aluminium, favorisant au contraire celle du sodium, ce qui nous conduit à conclure que le métal alcalin est le produit de la décharge électrolytique primaire alors que l'aluminium n'est que le résultat d'une réaction chimique provoquée par le premier.

De plus, nous pouvons dans une certaine mesure préciser que les ions Na^+ déchargés à la cathode proviennent de NaF, car, opérant dans des conditions de paralysie des réactions secondaires comparables, DROSSBACH [4] a pu mesurer la tension de décomposition de l'électrolyte figé et trouver une valeur voisine de celle de NaF, très différente par contre de la valeur calculée pour AlF_6Na_3.

Valeur mesurée par DROSSBACH	4 v. 13
Tension de décomposition théorique de NaF	4 v. 4
Tension de décomp. théorique de AlF_6Na_3	2 v. 23 [5].

3. — *Electrolyse avec cathode de graphite.*

Effectuées dans les mêmes conditions de température, d'intensité de courant, de tension que les précédentes, les électrolyses avec cathode centrale de graphite, non refroidie, ont toutes conduit à l'élaboration d'aluminium métal, sans qu'il soit possible d'observer la formation de sodium, sauf peut-être en surface du bain où de petites flammes jaunes se manifestent de temps à autre. D'ailleurs, le rendement FARADAY de ces électrolyses est excellent, dépassant parfois 95 %, valeur remarquable pour des essais de laboratoire, et bien supérieure à celle que l'on obtient dans la préparation électrolytique classique de l'aluminium.

Les conclusions que l'on peut tirer sont les suivantes : lorsque le sodium formé par la réaction primaire ne subit pas de mise en solution, c'est-à-dire lorsque son activité peut être considérée comme unité, il est utilisé totalement à la réduction du fluorure d'aluminium, déplaçant le métal de son sel, comme le laissent d'ailleurs prévoir les données thermodynamiques et comme l'ont montré déjà les anciens procédés chimiques de préparation de l'aluminium.

En agissant comme nous l'avons fait sur la statique de cette réaction en provoquant la diminution de l'activité du réducteur ou sur sa cinétique en paralysant par refroidissement les échanges entre sodium et fluorure d'aluminium, nous sommes donc parvenus à isoler les différentes étapes de l'électrolyse, mettant en évidence le mécanisme de celle-ci.

Ces résultats nous ont conduit à admettre que le fluoaluminate de sodium fondu a un comportement électrolytique analogue à celui que nous avions indiqué pour les sels oxygénés à savoir que ce fluosel de sodium peut être considéré à l'état fondu comme une solution ionisée de NaF dans AlF_3 fonctionnant comme diélectrique ionisant. Le sel fondu est, par conséquent, le siège de l'équilibre suivant :



$$AlF_6\,Na_3 \leftrightharpoons AlF_3 + 3\,Na^+ + 3\,F^-.$$

Ce comportement que nous venons d'étudier en détail sur l'exemple de la cryolithe peut être observé dans de nombreux cas : utilisant des bains de fluosilicates alcalins, tenant en dissolution divers fluorures ou oxydes métalliques, M. DODERO [6] a préparé électrolytiquement les siliciures de Mn, Fe, Cr et Ti. Selon les indications de l'auteur, ces composés sont le résultat de la réduction secondaire simultanée du fluorure de silicium et du sel ou de l'oxyde métallique additionnés. Ici encore, on peut considérer par exemple, le fluosilicate de potassium SiF_6K_2 à l'état fondu comme une solution ionisée de KF dans SiF_4. La composition du milieu liquide étant alors régie par l'équilibre :



$$SiF_6K_2 \leftrightharpoons SiF_4 + 2\,K^+ + 2\,F^-$$

On pourrait citer encore l'électrolyse du fluoborate de potassium que nous avions préconisée pour la préparation du bore et qui vient d'être récemment reprise aux Etats-Unis par H. S. COOPER [7], ou celle des fluotitanates qui conduit à l'obtention de titane métallique. Il semble que le mécanisme soit identique aussi dans l'électrolyse des chloro- et bromo-aluminates qui ont été souvent proposés pour la préparation d'Al à basse température et dont le comportement électrochimique a été bien étudié par YNTEMA [8].

Cette généralisation de notre théorie, fondée sur les résultats expérimentaux que nous venons d'exposer, est étayée par de nombreux faits théoriques. En effet :

— Du point de vue des conductibilités déjà toutes les études anciennes ont mis l'accent sur la différence existant par exemple entre NaF et AlF_3 fondus, différence qui justifie notre hypothèse selon laquelle le fluorure d'aluminium est le diélectrique ionisant de NaF [9-10].

— Lorsque nous transposons au domaine des fluosels la structure électrochimique observée dans les sels oxygénés fondus, nous ne faisons qu'appliquer aux électrolytes fluorés les enseignements de l'étude des laitiers.

S'il est moins courant d'entendre parler d'acidité ou de basicité à l'égard des halogénures qu'à l'égard des oxydes, ces propriétés sont cependant tout à fait réelles dans le sens même où les entendent ceux qui les ont définies pour les oxydes ([11]). Elles conditionnent en particulier les combinaisons des halogénures simples pour former des halogénures définis, caractérisés sur les diagrammes d'état par des maxima bien marqués.

— Les cryoscopies dans les sels fondus entreprises par E. Darmois et ses élèves ([12]) ont conduit ces auteurs à une conception de l'état ionique des sels oxygénés fondus très proche de la nôtre. En particulier Zarzycki ([13]) indique que, pour le borate de Li par exemple, la dissociation s'effectue selon le schéma :



$$2\,BO_2Li \leftrightharpoons B_2O_3 + 2\,Li^+ + O^=$$

et qu'il en serait de même pour les autres sels oxygénés, à condition que ceux-ci soient des points indifférents dans le diagramme d'état auquel ils appartiennent et que d'autre part lorsqu'ils jouent le rôle de solvants cryoscopiques, leur ion métallique ne compte pas.

Si nous faisons le même raisonnement en ce qui concerne les halogénosels, nous sommes conduits, pour la cryolithe par exemple, à admettre que ce composé défini, qui remplit les deux conditions précitées, est, à l'état liquide, dissocié selon un schéma identique. C'est-à-dire :



$$Al\,F_6\,Na_3 \leftrightharpoons Al\,F_3 + 3\,Na^+ + 3\,F^-$$

Dans ce cas particulier, la théorie que nous proposons semble donc confirmée par les déterminations cryoscopiques. En ce qui concerne les autres halogénosels, dont le comportement électrolytique nous paraît aussi identique à celui des sels oxygénés, il serait intéressant que des déterminations cryoscopiques comparables apportent une semblable confirmation.

Il semble d'ailleurs que la théorie proposée puisse être étendue encore à d'autres catégories de sels complexes, et nous nous proposons, en particulier, d'étudier l'électrolyse d'un certain nombre de chalkogénosels qui, par certains caractères, sont très voisins des composés qui ont aujourd'hui retenu notre attention.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. L. Andrieux. — *Thèse*, Paris, Masson, 1929 ; *Ch. Ind.*, **25** (5), (1931) ; XVIIIe Congrès de Chimie Industrielle, Nancy (1938).
(2) E. Bonnier et J. L. Andrieux. — *C. R.*, **231**, 1230-1 (1950).
(3) Fischer. — *Angew. Chem.*, **20**, 17-23 (1948).
(4) P. Drossbach. — *Z. Elektrochem.*, **40**, 605 (1934).
(5) Cuthbertston et Waddington. — *Trans. Farad. Soc.*, **82**, 745 (1936).
(6) M. Dodedo. — *C. R.*, **208**, 799 (1939).
(7) H. S. Cooper (W. M. Weil). — *U .S.P.*, 2.572.248 (23 oct. 1952).
(8) R. Wehrmann et L. Yntema. — *J. Phys. Chem.*, **48**, 259-69 (1944).
R. Verdieck et L. Yntema. — *J. Phys. chem.*, **48**, 268-79 (1944).
(9) Arndt et Kalass. — *Z. Elektrochem.*, **30**, 12 (1934).
(10) Batashev. — *Legkie Metally*, **10**, 48, 1936.
(11) Flood et Forland. — *Acta. Chem. Scand.*, **1**, 592, 604 (1947).
(12) E. Darmois et G. Zarzycki. — *C. R.*, **233** (19), 1110 (1951).
(13) G. Zarzicki. — *C. R.*, **234**, 95 (1952).
(14) M. Rolin. — *Thèse*, Paris, Masson (1951).

SÉPARATION DES ISOTOPES PAR MIGRATION ÉLECTROLYTIQUE DES IONS

par A. KLEMM
(Mayence)

Les méthodes électrolytiques d'enrichissement des isotopes peuvent être réparties en deux groupes. Les méthodes de la première espèce sont caractérisées par le fait que les isotopes à séparer sont réellement extraits aux électrodes, les isotopes légers se dégageant un peu plus vite que les isotopes lourds. L'électrolyte restant montre alors un enrichissement de la composante lourde. C'est de cette manière qu'est produite industriellement l'eau lourde.

Ce n'est pas de ces méthodes, mais de celles de la deuxième espèce que nous voudrions nous occuper ici. Celles-ci n'utilisent pour la séparation des isotopes que la différence de mobilité des ions, sans qu'il y ait extraction des isotopes aux électrodes. Ces méthodes correspondent au procédé bien connu utilisé dans la détermination des facteurs de transport. Ce que nous prendrons en considération, ce seront donc par exemple des surfaces de séparation qui se déplacent ou bien des modifications de la concentration dans l'espace entourant les électrodes, selon la méthode de HITTORF.

Bien qu'elles ne se soient montré vraiment fécondes que dans ces derniers temps, ces expériences de transport relatives aux isotopes ne sont pourtant pas neuves. C'est pourquoi nous voudrions nous permettre une courte excursion historique. L'isotopie elle-même fut découverte il y a environ quarante ans. En 1910, SODDY prouvait par la méthode de cristallisation fractionnée que le mésothorium est chimiquement équivalent au radium, et trois ans plus tard THOMSON pouvait analyser, à l'aide d'un spectrographe de masses, les premiers isotopes stables. Du même coup se trouvait posé le problème de la séparation des isotopes, et il fut abordé de diverses manières. Les premiers essais en vue d'obtenir une telle séparation par migration des ions furent entrepris près de dix ans après la découverte de l'isotopie. En Angleterre, ce furent LINDEMANN et PILLEY qui, à Oxford, s'occupèrent de ces expériences. Indépendamment d'eux, KENDALL et ses collaborateurs CRITTENDEN et WHITE développaient, à New-York, une méthode analogue. Il y a également un travail de l'Autrichien MURMAN datant des années vingt.

Les dispositifs expérimentaux qu'utilisaient ces auteurs se ressemblaient beaucoup. On remplissait avec un gel d'agar-agar contenant différents sels en solution un tube de verre horizontal. Pour la séparation des isotopes du chlore, ces sels étaient, par exemple, NaOH, NaCl et de l'acétate de sodium. La soude se trouvait du côté de l'anode, puis venait le NaCl et enfin du côté de la cathode se trouvait l'acétate de Na. Afin que la délimitation des différents sels demeure nette, il est nécessaire dans le cas précédent, où les anions diffèrent, mais où les cathions sont les mêmes, que la mobilité des anions augmente de la cathode à l'anode. On le voit aisément de la manière suivante : comme l'intensité du courant est constante, le champ est d'autant plus faible que les anions sont plus mobiles. Si donc un ion de chlore, par exemple, parvient à s'introduire dans la région des ions OH, il y trouvera un champ plus faible que dans la région des ions Cl.

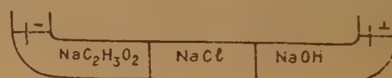


Fig. 1.

Il sera donc distancé par les ions OH et ne tardera pas à se retrouver dans la région des ions Cl. Des considérations analogues peuvent être développées pour l'autre limite de la zone chlore. Si l'on choisit les concentrations des trois sels proportionnelles à leurs facteurs de transport, la longueur de la zone chlore demeurera constante au cours de sa migration vers l'anode.

Comme il paraissait nécessaire de poursuivre l'opération pendant une durée de cent jours, au cours de laquelle les ions de chlore auraient eu à

effectuer en fin de compte un parcours de trente mètres dans l'agar-agar, il fallait de temps en temps renvoyer vers la cathode la zone chlore mobile. On y parvenait soit en repoussant dans le tube le gel vers la cathode, soit en utilisant un tube de verre démontable, permettant de retirer une partie du tube contenant la zone chlore pour la remonter du côté de la cathode.

Des essais de ce genre furent exécutés dans le but d'enrichir les isotopes du chlore, du lithium et du magnésium. On retirait alors, après une plus ou moins longue migration, à la frontière antérieure de la zone par exemple, une couche d'environ un centimètre et on déterminait chimiquement le poids atomique de l'élément considéré avec l'espoir de constater une diminution de poids.

Toutes ces expériences pourtant n'aboutirent qu'à un résultat négatif. C'est pourquoi finalement KENDALL fut amené à publier en 1942, dans un article de *Nature*, que les vitesses de migration des ions ne montrent aucun effet d'isotopie.

Avant de passer à la description des recherches entreprises durant la dernière guerre aux Etats-Unis et en Allemagne, recherches qui pour finir furent pourtant couronnées de succès, nous voudrions essayer de préciser quelque peu le côté phénoménologique de la méthode. Pour ces considérations, il est commode de nous limiter au cas d'un mélange binaire d'isotopes dont une composante est très rare. Il est alors possible de porter toute son attention sur la composante rare et de ne pas s'occuper de l'autre. On suppose que la concentration de la composante rare est c_0 et que le mélange se trouve dans une portion du tube de longueur $2\,l$.

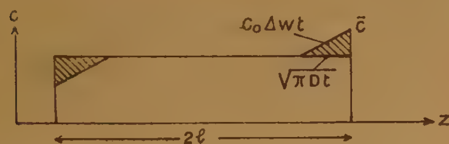


Fig. 2.

Il nous faut maintenant examiner ce qui se passe dans cette zone. Admettons que leurs vitesses de migration diffèrent de $\Delta\,w$. Comme la vitesse de l'ensemble de la zone est approximativement égale à la vitesse w de l'isotope le plus abondant, l'isotope rare se déplacera à l'intérieur de cette zone avec la vitesse $\Delta\,w$, par exemple vers l'avant. Par suite de ce mouvement, tout se passe comme si la surface antérieure de la zone comportait une source de l'isotope rare, qui produirait, par unité de temps et de surface, la quantité $C_0\,\Delta\,w$ de cet isotope. A la frontière postérieure de la zone, nous avons un appauvrissement correspondant. Cet enrichissement ou cet appauvrissement sur les frontières antérieures ou postérieures de la zone gagnent maintenant l'intérieur de la zone par diffusion, avec un déplacement quadratique moyen de l'ordre de Dt (D = constante de diffusion, t = temps).

Le calcul indique que l'on peut représenter approximativement la répartition des concentrations au début de l'enrichissement à l'aide des triangles dessinés sur la figure 2, triangles dont la surface est $c_0\,\Delta w\,.t$, et dont l'étendue dans la direction de l'axe z est $\sqrt{\pi\,D\,t}$. La concentration à la frontière antérieure est par suite :

$$\bar{c} = c_0 + 2\,\frac{c_0\,\Delta\,w\,t}{\sqrt{\pi\,D.t}}$$

Pour une paire d'isotopes déterminés, dans un électrolyte déterminé, la différence relative des vitesses $\Delta\,w/w$ est une constante matérielle. Si nous l'introduisons dans l'équation, nous obtenons :

$$\bar{c} = c_0\left(1 + 2\,\frac{\Delta\,w}{w}\,\frac{w\,t}{\sqrt{\pi\,D\,t}}\right)$$

Nous voyons que l'enrichissement est directement proportionnel au parcours wt effectué par les ions, et inversement proportionnel à la longueur de diffusion $\sqrt{\pi\,Dt}$. On obtiendra donc relativement vite de petits enrichissements, tandis que pour des enrichissements plus importants, il faudra des expériences qui durent très longtemps. On réalise de toute façon une économie de temps en choisissant w, c'est-à-dire l'intensité du courant, aussi grand que possible. La longueur nécessaire de la zone n'est pas très importante. Les constantes de diffusion dans les liquides sont en effet de l'ordre de 1 cm²/*d.*, d'où pour une expérience de 100 jours la longueur $\sqrt{\pi\,D\,t} = 18$ cm. Dans ce qui suit, nous nous intéresserons principalement à la détermination des constantes $\Delta\,w/w$. Il suffit pour cela de déterminer l'aire :

$$F = c_0\,\frac{\Delta\,w}{w}\,w\,t$$

d'un des triangles de la figure 2. La forme du triangle importe peu.

Le triangle peut, par exemple, être élargi par convection. Il est seulement nécessaire qu'à la fin de l'expérience les deux triangles ne se touchent pas encore, et que la tranche de substance enrichie extraite comprenne la totalité du triangle. La pesée de la quantité de substance prélevée et la mesure des proportions de ce mélange d'isotopes fournissent

l'aire F du triangle. On détermine $\Delta w/w = F/c_0 wt$, où c_0 est connu et où wt peut être calculé à partir de la quantité de charges transportées et du facteur de transport de l'espèce d'ions considérée. Pour obtenir un enrichissement important, et par suite facilement mesurable, il est bon de choisir la coupe de manière à ce qu'elle ne contienne pas inutilement beaucoup du mélange naturel.

Il est également bon de maintenir la convection aussi faible que possible, car elle élargit le triangle et par là diminue le facteur d'enrichissement. Une certaine contamination qui dépasse les effets de la seule diffusion est inévitable pour les raisons suivantes :

1) chute radiale de température, due à la chaleur développée par le courant ;

2) électro-osmose ;

3) non-uniformité de la densité du courant, due à la non-uniformité de la porosité du diaphragme ;

4) écoulement inhomogène dans le cas où le liquide se déplace comme un tout à travers le diaphragme.

Les recherches récentes que nous voudrions à présent décrire sont entièrement basées sur le même principe que les anciennes. Mais pour supprimer la convection, il n'est plus fait usage d'aucun gel, mais d'une poudre de verre agglomérée. Il en résulte en outre la possibilité de procéder d'une manière continue. Au lieu, en effet, de repousser de temps en temps l'ensemble du gel dans le sens opposé au sens de la migration, il est maintenant possible de refouler continuellement le liquide à travers le diaphragme au fur et à mesure que la frontière mobile progresse, si bien que cette frontière ne se déplace pas par rapport à l'appareil d'électrolyse. C'est ce que les Américains nomment « countercurrent electromigration ». Ce principe offre en même temps l'avantage que l'appareil peut être petit, tout l'espace autrefois requis pour la progression de la frontière n'étant plus nécessaire. Cette méthode du contre-courant rend possible un dispositif analogue à celui de l'expérience de Hittorf. Raccourcissons le diaphragme de la figure 1, de manière à ce que les frontières à droite et à gauche lui soient extérieures. On peut alors supprimer les solutions de droite et de gauche et plonger directement les électrodes dans la solution de chlorure de sodium.

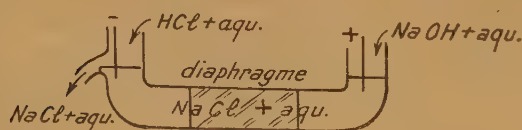


Fig. 3.

Pour obtenir un régime stable de fonctionnement, il faut ajouter dans les compartiments anodique et cathodique respectivement de la soude et de l'acide chlorhydrique en concentrations déterminées et à la vitesse appropriée. Dans le compartiment anodique l'isotope léger du chlore s'enrichira, mais dans le compartiment cathodique il n'y a pas lieu dans ce cas d'attendre un enrichissement de l'isotope lourd du chlore, car de l'acide chlorhydrique naturel y afflue continuellement.

La vitesse d'enrichissement est médiocre pour ces dispositifs à réservoirs terminaux, parce que par suite de la convection dans la région des électrodes, les triangles de notre figure 2 sont très fortement allongés et aplatis. La présence d'un réservoir terminal se traduira donc sur notre figure 2 par un intervalle d'étendue b où la concentration est constante ; la longueur de diffusion sera souvent négligeable par rapport à b.



Fig. 4.

L'enrichissement croît proportionnellement au temps, mais dès le début très lentement.

Nous allons voir d'abord les appareils que Brewer, Madorsky et leurs collaborateurs ont construit pendant la guerre à Washington, au Bureau of Standards.

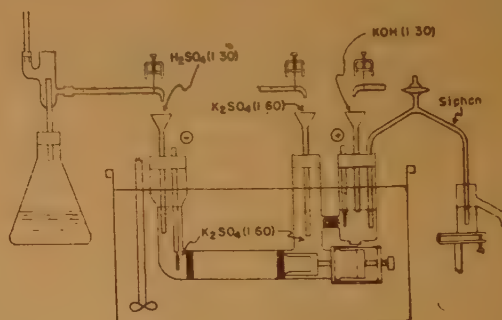


Fig. 5.

La figure 5 montre le dispositif utilisé pour l'enrichissement du K^{39} dans le compartiment cathodique de gauche. En trois semaines, le rapport des abondances K^{39}/K^{41} fut porté de 14,2 à 24. L'analyse fut faite au spectrographe de masses.

La figure 6 nous montre le dispositif qui a servi à l'enrichissement du ^{35}Cl à la frontière qui sépare NaCl et NaOH. Cette frontière se trouvait dans

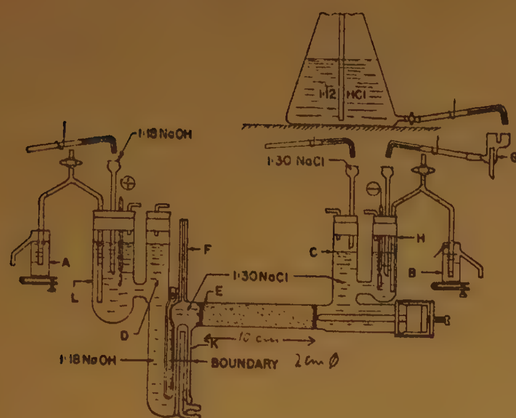


Fig. 6.

l'enveloppe épaisse de 1,5 mm d'un tube vertical. Les rapports molaires des mélanges étaient :

$$\frac{NaOH}{H_2O} = \frac{1}{18}, \quad \frac{NaCl}{H_2O} = \frac{1}{30}, \quad \frac{HCl}{H_2O} = \frac{1}{12}.$$

Ceci est nécessaire, puisque les facteurs de transport de Na^+ et de Cl^- sont dans le rapport de 2 à 3. En vingt jours, ^{35}Cl fut enrichi de 75,76 % à 80,7 %.

Dans les recherches commencées en Allemagne également pendant la guerre, nous avons abordé le problème d'une manière un peu différente, en commençant par l'électrolyse des sels solides, et en choisissant plus tard des sels fondus. Ces recherches se sont montrées très fécondes et sont poursuivies actuellement à Mayence et à Göteborg. Les effets d'isotopie sont sans doute plus grands dans les sels purs que dans les solutions, à cause de l'absence de la gangue d'hydrates.

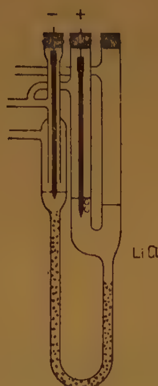


Fig. 7.

La figure 7 montre un dispositif particulièrement simple pour l'enrichissement du Li^6 dans le compartiment cathodique. L'expérience est réalisée à 650° C. Le chlore formé à l'anode est conduit à la cathode, où il empêche le dépôt du lithium métallique. En faisant varier la pression de l'azote, il est possible de maintenir le ménisque de l'espace cathodique à un niveau constant. En quatre jours, un gramme de LiCl fut obtenu, dont la proportion de ^6Li avait passé de 7,3 % à 16.1 %.

La figure 8 montre le schéma complet d'une expérience réalisée à Göteborg, en vue d'enrichir l'isotope léger du zinc, à la frontière séparant $ZnCl_2$ de $PbCl_2$. Cette limite se trouve dans un tube de verre supremax rempli de poudre de quartz de 4 mm. de diamètre. Le tube est entouré d'un manteau de $PbCl_2$ fondu qui sert de thermostat. A la cathode en bas se dépose du plomb. A la fin de l'expérience, on laisse les sels se solidifier, on détruit l'appareil et sépare en morceaux le Trennrohr. Un Trennfaktor de 3,19 entre ^{64}Zn et ^{70}Zn a été obtenu en trois jours

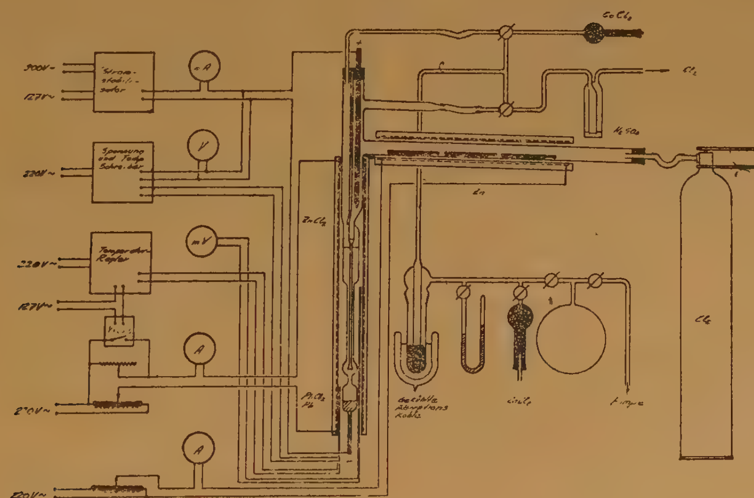


Fig. 8.

Enfin, la figure 9 montre un appareil pour l'enrichissement à 230° C de ^{109}Ag à la frontière entre une anode de charbon et de l'AgI solide. La convection est ici impossible, et pour cette raison l'on n'a pas besoin de diaphragme. Comme AgI, mou, reste collé au verre, la limite se déplace vers la cathode, à la vitesse de 65 cm. en vingt heures. La proportion de ^{109}Ag put être portée de 48 % à 51 %.

A côté de la fabrication de préparations dont les rapports d'abondance ont été modifiés, en partie destinées aux recherches de physique nucléaire, nos expériences avaient pour but de mesurer l'effet

Dans notre effort pour parvenir par des réflexions simples à interprêter les résultats expérimentaux au moins dans le cas des sels purs, nous sommes arrivés à la théorie suivante de l'effet de masse :

Soit, dans un milieu analogue à un réseau cristallin, z le nombre de changements de place ou sauts qu'effectue un isotope par unité de temps. Admettons qu'il y ait deux sortes de sauts.

1. — Sauts spontanés, z_s par sec. Admettons que z_s soit proportionnel à la fréquence d'oscillation de l'isotope autour de sa position au repos.

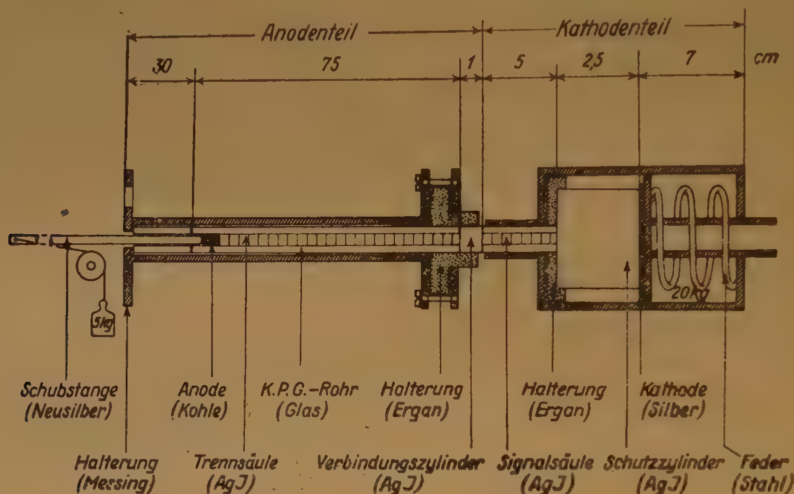


Fig. 9.

d'isotopie de la migration des ions et d'apprendre à mieux le connaître. Afin de permettre une meilleure comparaison des résultats expérimentaux, on introduit l'effet de masse :

$$\mu = \frac{\Delta w}{w} \Big/ \frac{\Delta m}{m},$$

qui est indépendant de la différence de masse Δm des isotopes. Dans les tables suivantes, les résultats de mesure obtenus jusqu'ici ont été réunis :

	μ—	Auteurs
K^+ dans LiCl (650°)	0,32	Klemm, Hintenberger, Hoernes
Li^+ dans LiCl (650°)	0,14	
Zn^{++} d. $ZnBr_2$ (500°)	0,11	Klemm, Lindholm, Lundén
Ag^+ d. α-AgI (230°)	0,11	Klemm
Zn^{++} d. $ZnCl_2$ (650°)	0,078	Klemm, Hintenberger, Lundén.
Cd^{++} d. $CdCl_2$ (630°)	0,067	Klemm, Hintenberger, Seelmann
Tl^+ dans TlCl (430°)	0,040	Klemm, Hintenberger, Seelmann
K^+ dans H_2O	0,08	Brewer, Madorsky, etc.
Cl^- dans H_2O	0,03	Madorsky, Straus

1. — Sauts induits, z_i par sec. Admettons que ces sauts soient occasionnés par ce qui se produit au voisinage de l'isotope, par exemple, par des sauts des voisins, et que leur nombre ne soit pas, pour cette raison, dépendant de la masse de l'isotope.

Soit donc :

$$z = z_s + z_i$$

Si dans la constante de diffusion D et dans la vitesse de migration w la seule grandeur dépendant de la masse qui intervienne, et encore comme facteur, est z, l'effet de masse est :

$$\mu = \frac{m}{D}\,\frac{dD}{dm} = \frac{m}{w}\,\frac{dw}{dm} = \frac{m}{z}\,\frac{dz}{dm}$$

Comme z_s seul dépend de la masse et qu'il est proportionnel à ν, il suit :

$$\mu = \frac{z_s}{z}\,\frac{m}{\nu}\,\frac{d\nu}{dm}$$

ν est la fréquence, à laquelle oscille par rapport à son entourage l'isotope de masse m. Assignons à ce voisinage la masse M, que nous supposerons de plus concentrée en un point. Si x et X sont les coordonnées de l'isotope et de son voisinage, et si la force de rappel est une fonction arbitraire de l'écart $(x - X)$, il est possible de calculer ν à l'aide des équations du mouvement :

$$\ddot{x} = \frac{1}{m} f(x - X)$$

$$\ddot{X} = - \frac{1}{M} f(x - X)$$

En retranchant la seconde équation de la première, nous obtenons :

$$\frac{d^2}{dt^2}(x - X) = \frac{m + M}{m\,M} f(x - X)$$

donc :

$$\nu \sim \left(\frac{m\,M}{m + M}\right)^{-\frac{1}{2}}$$

et :

$$\frac{m}{\nu}\frac{d\nu}{dm} = -\frac{1}{2}\frac{M}{m + M}$$

On trouve pour l'effet de masse :

$$\mu = -\tfrac{1}{2}\frac{z_s}{z}\left(1 + \frac{m}{M}\right)^{-1}$$

Si notre interprétation est, dans son principe, exacte, il serait possible, en mesurant l'effet de MASSE μ, de déterminer deux grandeurs très importantes :

1. — Le rapport des sauts « spontanés » z_s à la totalité des sauts z. Ce rapport se détermine particulièrement bien si m est beaucoup plus petit que M, si donc l'isotope léger effectue des sauts au milieu d'atomes lourds.

2. — Le rapport de la masse qui change de place m à la masse M de son voisinage.

Ce qui est aujourd'hui le mieux connu, c'est la migration électrolytique des ions métalliques dans les halogénures. Les expériences nous apprennent qu'il faut dans ce groupe poser pour M : la masse de 2,1 ions halogènes, et pour z_s/z : la valeur 0,3.

Comme le montre la figure 10, les six points à notre disposition pour des halogénures purs sont tout à fait proches de la courbe :

$$\mu = -0{,}15\left(1 + \frac{1}{2{,}1}\frac{m^+}{m^-}\right)^{-1}.$$

(m^+ = masse de l'ion métal, m^- = masse de l'ion halogène). Nous ne pouvons pas, pour le moment, décider si les écarts de ces points par rapport à la courbe théorique reposent sur des erreurs de mesure, ou s'ils ont une signification réelle. Il est particulièrement remarquable que la valence des ions métal semble n'exercer aucune influence sur l'effet d'isotopie.

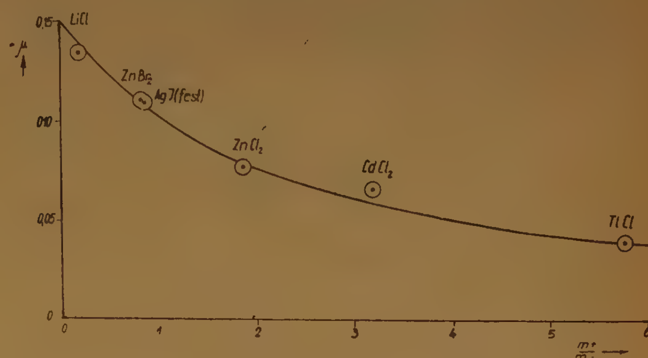


Fig. 10.

La grande valeur de μ pour les ions K^+ se déplaçant dans du LiCl nous paraît explicable par l'absence d'interaction entre les ions K^+ par suite de leur grande distance mutuelle, d'où résulte pour z_s/z une valeur plus proche de 1 que dans le cas de fortes concentrations dans des sels purs.

Pour pouvoir dire quelque chose des valeurs de μ dans le cas des solutions aqueuses, il faudrait d'abord que soient faites davantage de mesures.

Il est intéressant de comparer les effets de masse de la migration électrolytique des ions avec les effets de masse de la migration électrolytique des ions avec les effets de masse de la diffusion des ions, effets pour lesquels nous n'avons à présent que peu de résultats expérimentaux.

J'espère avoir montré qu'avec la mise en évidence de ces effets d'isotopie l'accès a été ouvert à un nouveau domaine, qui peut être approfondi de maintes manières, et qui peut tout aussi bien servir la physique nucléaire que l'étude des processus cinétiques dans les liquides.

DISCUSSION

M. Bockris. — Quelle est la raison physique de la séparation des isotopes par suite de leurs mobilités différentes ? En particulier, quelle est l'interprétation de $\frac{z_s}{z} = 1/3$? Qu'est-ce exactement qu'un saut non spontané dans la solution ? Si ces effets sont tous indépendants de la valence, il n'est pas probable qu'ils soient reliés aux propriétés de coordinence.

M. Valensi. — M. Klemm me permet-il de résumer très simplement l'idée (juste ou fausse ?) que je m'étais faite de la distinction existant entre z_s et z_i et qui peut-être pourrait contribuer à l'éclaircissement que demande M. Bockris ?

La fréquence V qui figure dans la formule $z_s = V e^{-\frac{E}{RT}}$ que vient d'écrire M. Klemm est en somme celle de l'oscillation qu'effectue normalement l'ion envisagé, en l'absence de champ électrique, en se réfléchissant alternativement sur les parois de particules solvantes qui l'entourent. En présence d'un champ, il peut briser en somme une paroi s'il possède une énergie d'activation E (partie cinétique et partie électrostatique) suffisante. Cette éventualité détermine le saut spontané de fréquence z_s, *a priori* relativement faible, justement parce que soumise à une énergie d'activation préalable. Mais le fait même qu'il y a ainsi des « trous » dans les parois solvantes, les uns dus à des chocs antérieurs par des ions, les autres, et peut-être les plus nombreux, à des chocs dus à des particules « actives » du milieu solvant lui-même, détermine un second mode de « saut » possible d'un ion, selon la direction du champ : les ions dont l'encagement par le milieu présente en effet un tel trou peuvent progresser avec une probabilité plus grande que tout à l'heure, parce que ne nécessitant pas d'énergie d'activation. Cela serait la définition du saut induit, de fréquence $z_i > z_s$.

MÉTHODES D'ÉTUDE DE LA STRUCTURE DES SILICATES FONDUS

par J. O'M. BOCKRIS

Avant de rechercher ces méthodes, il importe de définir un liquide. Les liquides peuvent être envisagés comme des cas particuliers des gaz ou des solides ; quand on est loin de la température critique, comme c'est le cas pour les solides fondus, les liquides seraient plutôt voisins des solides. La définition d'un liquide pourrait être : une substance dans laquelle le voisin *immédiat* d'un atome donné est arrangé comme dans le cristal correspondant ; mais les voisins plus éloignés ne montrent pas le même arrangement. Cela implique un état d'ordre à petite distance ou, autrement dit, comparé au cristal solide, le liquide contient un grand nombre de trous, sites remplis par des atomes dans le cristal, mais désordonnés dans le liquide. Ces trous rendent compte d'une des propriétés les plus frappantes des liquides, celle de l'écoulement. Un atome donné dans le liquide est voisin d'un trou, c'est-à-dire d'un site non occupé dans lequel il peut facilement sauter. Si, par application d'une contrainte, le trou devient énergétiquement plus avantageux que la position primitive, l'atome y saute ; un grand nombre d'actes analogues constituent l'écoulement liquide.

Certains silicates liquides ainsi que d'autres liquides macromoléculaires ont, par rapport aux liquides simples, une propriété supplémentaire. D'habitude, la solidification s'accompagne d'une mise en place des particules du liquide, ce qui se traduit par un fort changement de viscosité au point de fusion. Les particules de certains silicates sont, par contre, trop volumineuses pour une mise en place rapide, d'où la formation de verres, liquides surfondus, dans lesquels l'écoulement est extrêmement lent, qui semblent « solides » et possèdent des propriétés élastiques. Il est alors possible d'appliquer la relation générale bien connue $\eta = E\,\tau$ où η est le coefficient de viscosité, E le module d'élasticité et τ le temps de relaxation pour le mouvement qu'implique l'écoulement.

Du schéma général ci-dessus pour un liquide, il résulte que, pour définir un silicate liquide, il faut connaître les renseignements suivants :

1°) Identité et mesure des forces intermoléculaires dans le liquide : « degré de dissociation », proportion ionique des liaisons.

2°) Identité des groupes présents ; effet des ions divers sur ces groupes.

3°) Structure intramoléculaire : distribution et degré de désordre, indice de coordination des ions métalliques.

En (1), aucune des quantités mentionnées ne peut être déterminée à la fois directement et quantitativement. On peut cependant obtenir leur mesure par des résultats concernant la conductivité à diverses températures. La conductibilité équivalente doit être connue dans un intervalle de température suffisant pour qu'une quantité caractéristique, par exemple la chaleur d'activation E puisse être tirée des résultats. On ne peut attribuer aucune signification exacte aux comparaisons directes de la conductance de divers systèmes, à cause de la difficulté de fixation d'une « température correspondante » La valeur de E, l'effet des anions sur cette valeur, donne une bonne indication qualitative sur la liaison effective entre les ions conducteurs et d'autres constituants du liquide. Par exemple dans les halogénures alcalins, plus le rayon du cation est grand, plus l'énergie d'activation est grande ; la polarisabilité de l'anion n'a qu'une faible influence [1]. De cette façon, les cations sont libres de conduire complètement ; en gros et qualitativement, la liaison est complètement ionique et le « degré de dissociation » est l'unité (voir ci-dessous). Dans les substances à liaison partiellement covalente, comme les halogénures de cuivre, l'énergie d'activation dépend beaucoup de la polarisabilité de l'anion, augmentant avec celle-ci [1]. Pour un cation donné, la proportion de liaison covalente dans les sels formés avec divers anions tend à augmenter avec la polarisabilité des anions. De sorte que ces corrélations entre termes indépendants de la température dans la conductance peuvent donner des renseignements sur la nature de la liaison. Ces renseignements peuvent être confirmés par la mesure du degré d'application de la loi de FARADAY au sel fondu [2]. Dans certains cas particuliers, on peut obtenir beaucoup de renseignements supplémentaires à partir des données de conductibilité, à savoir par le calcul de l'énergie et de l'entropie d'activation du processus de conductance, par leur relation avec l'attraction ion-oxygène

et les effets qui en résultent pour l'ordre à petite distance ([3]).

En relation avec la conductance des sels fondus, on a souvent parlé du « degré de dissociation » ; on en parle de moins en moins, peut-être parce que c'est un des termes les plus connus de l'électrochimie classique. Il serait plus correct de dire maintenant « degré d'association » et il est apparu que sa mesure est très difficile, même pour un système aussi simple que HCl dans l'eau ([4]). Il n'existe certainement aucune méthode pour mesurer cette quantité dans un sel fondu ; malgré cela, il semble intéressant de se demander si ce concept a une signification définie. Cette signification est claire quand il s'agit d'une molécule, covalente dans la phase gazeuse, dissociée en ions par interaction avec un solvant. Elle est claire aussi dans un sens différent quand il s'agit d'un cristal ionique donnant en solution des ions qui peuvent s'associer par paires. Mais dans une substance cristalline liquide, le concept devient douteux ; tout au plus peut-il correspondre au degré de liaison ionique dans le corps fondu. On devra donc faire très attention dans l'usage qu'on fera de ce concept et des explications qu'on en tirera.

En (2), on doit se rappeler d'abord que, pour SiO_2 pur, on a affaire à une molécule géante sans rupture dans la liaison. Inversement, dans les orthosilicates liquides, il y a des groupements discrets SiO_4^{4-}. D'où la question : quelles sortes de groupes existent dans les cas intermédiaires ? Jusqu'à un certain point, on peut répondre à cette question à l'aide d'arguments géométriques puisqu'on sait combien de liaisons il faut rompre lorsqu'on forme une certaine sorte d'ion. L'expérience devra intervenir toutefois dans certains cas ; par exemple quand le rapport Si/O est de l'ordre de 0,3, il peut y avoir formation de structures en chaîne ou en anneau.

Dans cet ordre d'idées, la variation de la viscosité avec la température est importante. Les mesures sur les sels simples fondus ont montré que la viscosité est un effet purement anionique ([1]), les cations étant trop petits, sauf pour certains fluorures, pour avoir une influence sur l'écoulement. On sait de plus, d'après Endell et Hellbrugge que l'addition de faibles quantités d'oxydes produit de fortes diminutions dans la viscosité de la silice ([5]). Les mesures à diverses températures permettent d'obtenir l'énergie d'activation pour l'écoulement visqueux. On peut identifier cette énergie avec celle de formation d'un trou pour une mole d'ions silicate, énergie nécessaire pour franchir la barrière d'un trou à l'autre. Cette énergie doit être en relation avec celle de formation d'un trou, c'est-à-dire l'énergie d'évaporation ; on connaît des relations concernant le rapport Lévap/E^B, le type de liquide, la particule qui s'évapore, celle-ci supposée connue ([6]). Il est alors possible, à l'aide des énergies d'activation de la viscosité, d'avoir quelque idée de la nature de la particule moléculaire qui s'écoule ([7]). D'après le travail de Herzog et Kudar ([8]), il semble en plus possible d'écrire des équations reliant le coefficient de viscosité, la grandeur et la forme des groupes intervenant dans le processus d'écoulement.

Avant d'abandonner le sujet de la viscosité, il faut souligner l'importance des mesures de la densité en fonction de la température. La vitesse d'écoulement d'un liquide implique, non seulement une exponentielle de Maxwell dépendant de la température et relative au passage d'une position à l'autre, mais encore une variation du volume libre avec la température. L'équation correspondante a la forme : $\eta\, v^{1/3} = A_e{}^{E_{B/vRT}}$, où v est le volume spécifique à la température T ([9]). De sorte que la connaissance de E exige celle de V, ce qui semble avoir été perdu de vue par les précédents auteurs travaillant dans le domaine des silicates et des verres.

Les mesures de chaleur spécifique, particulièrement avant et après fusion, sont aussi très utiles, comme l'a montré récemment Eucken ([10]) en tirant de ces mesures une valeur de l'association dans les liquides macroscopiques comme l'eau. Les méthodes utilisant la diffusion de la lumière et les ultrasons se recommandent également pour obtenir la grandeur et la forme des groupes présents dans les silicates ; elles ont été utilisées avec succès pour les hauts polymères.

Enfin, la méthode d'analyse aux rayons X devrait permettre l'étude de la structure intramoléculaire et de la fonction de distribution du liquide. Si on peut surmonter les difficultés pratiques de son application aux silicates fondus, elle pourra donner le nombre des atomes d'oxygène entourant les atomes Si dans la première, la deuxième et peut-être la troisième couche, ainsi que les distances interatomiques. Elles indiquerait l'absence de molécules discrètes telles que SiO_2 ou Ca_2SiO_4. Toutefois, elle ne donnera jamais que l'état moyen de coordination dans le liquide, schéma de base de la structure ; elle ne pourra probablement pas distinguer entre deux structures également possibles, ni donner la façon dont les tétraèdres de silicates sont connectés entre eux.

On peut compléter les renseignements donnés par les rayons X de deux manières :

1°) Mesure de volume molaire ; un calcul géométrique permet alors de choisir parmi les arrangements possibles d'après les rayons X celui qui s'accorde le mieux avec les mesures de densité ; cette méthode a rendu des services pour les verres solides ([12]).

2°) Mesure du rapport L_f/Lévap, qui représente à peu près la proportion des trous dans le réseau liquide,

c'est-à-dire la proportion de désordre dans ce réseau par comparaison avec le solide.

TABLEAU I

Limites inférieure et supérieure de quelques quantités thermodynamiques pour 70 substances communes

	Lf (cal K : mole)	Lévap	Sf	Lf/Lévap (moy.)
Métaux	0,5-5	15-125	1-5	0,03
Substances ioniques	2-9	150-220 (5 subst)	3-13	0,03
Substances molécul.	0,02-2	0,2-20	2-9	0,1

Quand on cherche les données qui permettraient de remplir une partie du programme esquissé plus haut, on trouve que beaucoup restent à déterminer ; c'est seulement pour la conductance qu'on possède des données substantielles. Toutefois, avant d'entreprendre ce travail expérimental, il faut être tout à fait certain de ce que nous désirons et pourquoi nous le désirons. Probablement il nous faut savoir *comment* les propriétés varient, ce qui est déjà le sujet de beaucoup d'études d'activité thermodynamique dans ce domaine. Mais il faut aussi savoir *pourquoi* elles varient, ce qui nous permettra d'utiliser un modèle moléculaire rationnel. Il faudra, par conséquent, nous centrer sur les propriétés variables avec la structure, comme celles mentionnées ci-dessus, de sorte qu'il nous sera possible éventuellement de décrire quantitativement les propriétés de nos liquides dans le langage difficile mais explicatif de la mécanique statistique et de la cinétique.

Imperial College of Science
London

RÉFÉRENCES

(1) BLOOM et HEYMANN. — *Proc. Roy. Soc.*, 1947, **188 A**, 392.
(2) BOCKRIS, KITCHENER et DAVIES. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 255 ; *Trans. Far. Soc.*, in press.
(3) BOCKRIS, KITCHENER, IGNATIWICZ et TOMLINSON. — *Disc. Far. Soc.*, 1948, **4**, 265 ; *idem*, *Trans. Far. Soc.*, 1952, **48**, 75.
(4) KORTUM et BOCKRIS. — *Textbook of Electrochemistry*, Amsterdam, 1951, **1**, 152 ;
BOCKRIS et TOMLINSON. — *Research*, 1949, **2**, 362.
(5) ENDELL et HELLBRUGGE. — *Naturw.*, 1942, **30**, 421 ; *Archiv. Eisenhuttenw.*, 1941, **14**, 307.
(6) WARD. — *Trans. Far. Soc.*, 1937, **33**, 88 ;
EYRING. — *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 283 ;
EWELL et EYRING. — 1937, **5**, 726.
IRANY. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 2106.
(7) STANWORTH. — *Physical Properties of Glass*, Oxford, 1950, 190.
(8) HERZOG et KUDAR. — *Z. Physik*, 1933, **80**, 217 ;
HERZOG et KUDAR. — *Ibid.*, **83**, 28 ; *Trans. Far. Soc.*, 1933, **29**, 1006.
(9) ANDRADE. — *Phil. Mag.*, 1934, **17**, 497, 698.
(10) EUCKEN. — *Z. Elektrochem.*, 1948, **52**, 255.
(11) DEBYE. — *J. Appld. Physics*, 1944, **15**, 338.
(12) HUGGINS. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1940, **30**, 420.

DISCUSSION

M. Petit. — Je voudrais faire ici quelques remarques au sujet de l'exposé de M. Bockris, ayant trait aux points suivants.

1. Difficulté de détermination du degré d'ionisation d'un électrolyte (acide chlorhydrique dans l'eau).

b. Détermination de la structure ionique des liaisons.

La difficulté de la détermination du degré de dissociation d'un électrolyte tel que ClH dans l'eau provient de l'interaction de Debye et Hückel. Or, on peut montrer qu'en milieu solvant à force ionique élevée (sel fondu ou hydrate salin fondu) l'interaction ionique est inhibée. Cela est montré par des mesures cryoscopiques sur des solutions d'électrolytes forts dans des électrolytes forts fondus qui révèlent une solution idéale (la courbe cryoscopique $\frac{\Delta t}{m} = f(m)$ est une horizontale).

On est donc amené à penser que la théorie de Van't Hoff-Arrhénius et les équations classiques qui en dérivent s'appliquent rigoureusement à un tel milieu car le coefficient d'activité de Lewis est égal à l'unité.

2. La recherche du facteur covalentiel d'une liaison dans un tel milieu peut reposer sans doute sur le même principe, une liaison se comportant alors comme purement covalentielle. L'énergie critique de coupure de la liaison réduite à cet état covalentiel en présence du solvant pouvant se tirer alors de l'isochore de Van't Hoff. V se tirant de la loi de dilution d'Ostwald. Cette énergie étant la différence entre l'énergie de coupure de la liaison seule réduite à son état covalentiel, diminuée de l'interaction avec le solvant qui ne peut être que covalentielle. Cela est montré par le pouvoir dissolvant accentué de la cryolithe qui se comprend par l'union, dans le cas d'un oxyde d'un ion oxygène avec F_3Al, pour donner un ion fluooxyaluminique.

M. Bockris. — Je crois que nous devons être très prudents quand nous parlons d'un degré de dissociation des sels fondus, concept assez nébuleux. Il me semble que le degré de dissociation n'a de sens que si on a une molécule covalente en équilibre avec des ions. Par exemple, plusieurs acides organiques en solution aqueuse ou non aqueuse ont un vrai degré de dissociation. Dans des sels fondus simples comme ClNa, on a l'habitude de dire que la dissociation est complète, il me semble plus correct de dire que le degré de liaison ionique est complet La conductance diminue quand on examine, par exemple, les chlorures de la seconde période du tableau périodique de gauche à droite et ceci peut être expliqué par l'accroissement du degré de covalence de la liaison plutôt que comme une diminution de la dissociation ; il ne se produit, en fait, aucune dissociation, l'ion transportant le courant a simplement plus de difficulté à transmettre son énergie.

M. Klemm a demandé comment on peut définir le degré de dissociation. Je pense qu'il faut réserver ce terme aux systèmes pour lesquels il fut d'abord appliqué, à savoir les substances covalentes en phase gazeuse et qui produisent une petite quantité d'ions en solution. Pour les autres systèmes, il faudra parler d'association ou, comme cela se produit actuellement, se référer

à un état de dissociation complète défini de la façon suivante : « l'état de dissociation complète est celui dans lequel une entité est présente seulement sous forme de ses ions, ces ions se déplaçant indépendamment l'un de l'autre sous l'influence d'un champ électrique, compte tenu des forces de Coulomb ».

M. Wynne-Jones. — Tous les effets observés dans les solutions électrolytiques sont explicables par un degré de dissociation.

M. Bockris. — Je ne suis pas d'accord avec M. le Professeur Wynne-Jones pour admettre que tous les phénomènes des solutions électrolytiques peuvent être expliqués par un degré de dissociation. Il n'en est pas ainsi pour les propriétés optiques comme l'a montré, il y a longtemps, Bjerrum.

M. Dodero. — J'ai été très intéressé par la communication de M. Bockris. M. Bockris ne pense pas que des molécules de SiO_2 peuvent exister dans les silicates fondus. Mais cependant, ces molécules doivent exister dans certains cas. C'est ainsi que le silicate de zirconium SiO_4Zr se dissocie certainement en SiO_2 et ZrO_2 par la fusion, visible à ce que, par refroidissement brusque, on peut empêcher la recombinaison de SiO_2 et ZrO_2 et séparer ces deux oxydes par attaque chimique.

M. Darmois. — Nos cryoscopies dans la cryolithe montrent que, en solution étendue, le *quartz* pur donne des *molécules simples* SiO_2.

ZrO_2 donne de même trois particules, soit deux ions O^{--} et un ion Zr^{++++}. Le zircon SiO_4Zr donne quatre particules : SiO_2, Zr^{++++} et deux ions O^{--} et non deux : SiO_4^{4-} et Zr^{4+}.

REMARQUES SUR LA THÉORIE DE LA PRODUCTION DE L'ALUMINIUM PAR ÉLECTROLYSE

par R. PIONTELLI

Laboratoire d'Electrochimie, Chimie Physique et Métallurgie de l'Ecole Polytechnique de Milan

RÉSUMÉ

On discute la position du problème du mécanisme des processus de séparation de l'aluminium par électrolyse des sels fondus et les arguments qui semblent permettre de conclure que la séparation même est « directe ». La position adoptée peut servir pour la discussion d'autres processus d'électrode.

Le but du présent exposé est celui de discuter *la position* du problème d'interprétation des processus ayant lieu à la cathode d'une cuve pour la production électrolytique de l'aluminium. Une discussion sur ce sujet pourrait d'ailleurs aider dans l'étude en général du mécanisme des processus d'électrode.

On peut classifier les différentes opinions à ce propos en se basant (1) :

a) sur la nature des espèces chimiques (molécules, ions), qu'on suppose être les « sources » de l'aluminium déposé ;

b) le mécanisme qu'on admet pour cette séparation ;

c) les critères qu'on adopte pour justifier la solution attribuée aux problèmes *a)* et *b)*.

Pour ce qui concerne le point *a)* ; dans la pratique, la source d'aluminium est finalement l'alumine, qu'on ajoute au bain. Il s'agit donc d'établir si les espèces (moléculaires ou ioniques), lesquelles sont supposées céder l'aluminium à la surface cathodique (*) (et que nous appellerons : *donateurs* d'aluminium D_{Al}) :

a_1) se réduisent à l'alumine même ;

a_2) sont des produits de dissociation de l'alumine ;

a_3) sont des produits de réaction de l'alumine avec d'autres constituants du bain.

(*) En leur attribuant une individualité toujours assez conventionnelle étant donné leur état de liaison dans le bain.

Une discussion assez conclusive, sur ce point, sera possible seulement lorsque nos données sur la structure des bains seront plus complètes (*).

Le critère c_3 a été appliqué de la façon suivante (5) : les tensions de décomposition des bains des mélanges de Al_2O_3 avec les cryolites de Na, K, Li (avec électrodes en platine ; et déterminées par la méthode des courbes : tension-courant) sont pratiquement coïncidentes, tandis que celles des cryolites seules sont différentes entre elles et un peu plus élevées (de l'ordre de 0,06 à 0,2 volt en plus) (6).

En présence de Al_2O_3, on aurait donc un processus direct ; tandis que, pour les cryolites pures, on aurait décharge des ions des métaux alcalins. Dans notre opinion, une étude expérimentale nouvelle de la question serait nécessaire (en vue des incertitudes inhérentes aux méthodes employées), mais il semblerait possible de retenir les résultats qualitatifs.

Il faut d'ailleurs avouer que même ce critère n'est pas concluant (en soi) pour décider le choix entre un processus cathodique direct et un processus indirect « dépolarisé ».

Nous rencontrons ici la même difficulté laquelle nous empêche de tirer des conclusions décisives de l'application du critère c_4 (ou thermodynamique). En effet, l'application de la méthode thermodynamique, pour aboutir à des conclusions sur le mécanisme de réaction, constitue, à son tour, un problème qui est déjà classique (**), et dont la seule conclusion

(*) Les résultats des recherches que M. Darmois et son école (2) ont accomplis dans le domaine de la cryoscopie des sels fondus, constituent un important support à l'opinion que l'un des possibles donateurs de Al soit l'ion Al^{3+} ; et en plus l'ion AlO^+.

Dans mon étude de 1940 (1), j'avais envisagé, comme donateurs possibles : Al^{3+}, AlF_3, AlF_6^{3-} ; AlO_2^-.

Selon Boner (3), on devrait ajouter : AlF_4^- et $AlOF_2^-$.

(**) et qui a été soulevé toutes les nombreuses fois qu'on a rencontré des différences d'opinion dans des questions analogues :

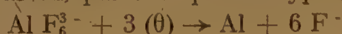
a) dégagement cathodique d'hydrogène de solutions trusenes ou alcalines ;

qui semble possible, c'est qu'on ne peut pas avoir recours à des critères basés sur la thermodynamique, lorsqu'il s'agit de choisir entre des chemins de réaction : conduisant du même état initial au même état final, et donc correspondant à la même variation globale d'énergie libre (*).

Pour ce qui concerne le point *b)*, nous trouvons en conflit deux groupes principaux d'opinions :

b) le mécanisme du processus cathodique est *indirect* ; c'est-à-dire on a, d'abord, une *réaction électrochimique primaire* (par exemple du type : $Na^+ + (\theta) \rightarrow Na$), suivie par une *réaction secondaire*, entre les produits primaires et les donateurs de Al (par exemple : $Al_2O_3 + 6\ Na \rightarrow 2\ Al + 3\ Na_2O$) ;

b) le mécanisme du processus est *direct;* c'est-à-dire la séparation d'aluminium est le résultat d'une réaction électrochimique avec la participation des donateurs de Al, par exemple du type :



$$Al\,F_6^{3-} + 3\,(\theta) \rightarrow Al + 6\,F^-$$

ou bien :



$$Al^{3+} + 3\,(\theta) \rightarrow Al$$

Pour ce qui concerne le point *c)*, on trouve appliqués des critères (seuls ou combinés) concernant :

c_1*)* la « structure » des bains ;

c_2*)* les variations de composition pendant l'électrolyse (surtout lorsqu'on emploie des cellules à diaphragme) ;

c_3*)* les résultats d'expériences particulières (telles que la détermination des tensions de décomposition avec de différentes électrodes et compositions des bains) ;

c_4*)* la comparaison des résultats des calculs thermodynamiques et des déterminations expérimentales des tensions de décomposition ;

c_5*)* les aspects *cinétiques* des processus d'électrode.

Le critère c_1 est spécialement utile pour rejeter certaines limitations de principe avancées contre tel ou tel autre mécanisme de réaction (par exemple contre la possibilité d'une séparation directe de Al en vue de l'absence supposée d'ions Al^{3+} dans les bains) (*).

Le critère c_2, sous forme d'un bilan de matières peut nous donner des renseignements *d'ensemble* sur les résultats de la réaction d'électrode, du transport du courant et de la diffusion dans la cuve (**).

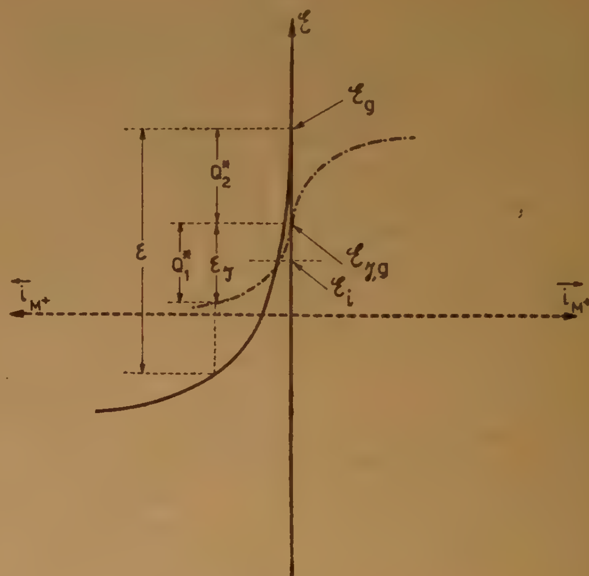


Fig. 1.

b) dégagement anodique d'oxygène des solutions acides ;
c) déposition cathodique des métaux, en particulier en partant de leurs sels complexes ;
d) processus d'oxydo-réduction.

(*) La comparaison entre les énergies libres (par équivalent) de formation de composés comme Al_2O_3 et Na F ne permet pas de tirer aucune conclusion définitive. La comparaison des tensions de décomposition pourrait en tout cas donner des renseignements sur la réaction globale cathodique et seulement en comparant des décompositions concernant la même réaction anodique. Pour les bains de cryolite saturés en Al_2O_3, on peut admettre une tension de décomposition (avec anode inerte) correspondante à l'enthalpie libre de formation de Al_2O_3, c'est-à-dire de l'ordre de 2,1 volts (à 1.000° C), valeur qu'on peut accepter comme donnant l'ordre de grandeur aussi pour les bains industriels.

Un bain saturé par rapport à Na F aurait une tension de décomposition de l'ordre de 4,7 volts ; tandis qu'un bain saturé par rapport à Na_2O aurait une tension de l'ordre de 1,4 volt.

La valeur plus probable pour l'activité thermodynamique des ions Na^+ dans les bains de composition normale semblerait assez éloignée de celle qui correspondrait à cette dernière condition, et elle doit plutôt se rapprocher de celle correspondant aux bains de fluorure. En tout cas, il est intéressant de remarquer que l'alcalinisation des bains industriels semble faciliter la séparation de Na.

Les réactions de réduction de Al, opérées par Na, sont bien connues, pour toute une série de bains (cryolite + $Al\,Cl_3$ + Na Cl ; cryolite + K Cl ; $Al\,F_3$) et la vitesse de réaction est en général extrêmement élevée.

D'un autre côté, il est bien connu que Al peut déplacer Na de Na F ; (jusqu'à ce que la composition du bain ne corresponde pas encore à $Na_3\,Al\,F_6$, pour cesser après, malgré l'excès éventuel de Al). On a porté d'ailleurs des arguments aussi pour supporter l'hypothèse que Al puisse déplacer Na dans une certaine mesure aussi des bains industriels.

On peut donc admettre des réactions inversables.

(*) En réalité, même si les ions Al^{3+} sont engagés par des liaisons « chimiques », dans certains donateurs de Al, ce n'est pas une raison suffisante pour exclure la transformation électrochimique directe de ces donateurs. En tout cas, les arguments expérimentaux en faveur de l'existence dans les bains d'ions Al^{3+} (2) peuvent éliminer l'une des raisons principales pour lesquelles on a songé à des mécanismes indirects de réaction.

(**) Dans des cellules à diaphragme, l'électrolyse des mélanges cryolite-alumine donne lieu (4) à un enrichissement de la région cathodique en Na et à un appauvrissement en Al et F.

En tout cas, le résultat global de l'électrolyse (pour ce qui concerne le bain) est la disparition de Al_2O_3.

Soit $\mathcal{E}_g$ (voir fig. 1) la tension idéale (*), correspondant à la réaction (dans notre cas, la tension d'équilibre d'une électrode de Al par rapport au bain : cryolite + Al_2O_3) dans les conditions considérées.

Adoptons maintenant l'hypothèse d'un chemin de réaction indirect.

Nous pouvons attribuer aux produits de la réaction primaire (électrochimique) un état thermodynamiquement défini (conditions de liaisons éventuelles et concentration) (**).

Soit $\mathcal{E}_{J,g}$ la tension idéale d'électrode, correspondant à la formation de ces produits dans ces conditions.

Indiquons, avec ε et ε_J, les valeurs absolues des « surtensions » (négatives), lesquelles correspondraient aux deux réactions électrochimiques se déroulant séparément avec une vitesse $\overleftarrow{i}_{M^+}$ (A/m²).

La réaction primaire du processus indirect peut assurer, *de façon pratiquement exclusive,* le passage du courant, seulement si la condition nécessaire suivante est satisfaite

$$(\mathcal{E}_{J,g} + \varepsilon_J) > (\mathcal{E}_g - \varepsilon) \quad \text{(I)} \qquad (***)$$

A ce moment, nous pouvons observer que le déroulement spontané de la réaction secondaire, dans laquelle ces produits primaires hypothétiques, en réagissant avec le bain, en déplacent Al ; entraîne la condition (****) $\mathcal{E}_g > \mathcal{E}_{J,g}$ (II).

Pour le cas de l'aluminium, on a la relation :

$$\mathcal{E}_g - \mathcal{E}_{J,g} = \frac{\eta^B_{Al^{3+}} - \mu_{Al} + 3\,\mu^c_{Na} - 3\,\eta^B_{Na^+}}{3\,Z}$$

dans laquelle les η sont les potentiels électrochimiques (dans les conditions physiques et chimiques considérées) respectivement des ions : Al^{3+} et Na^+ (considérés comme espèces constituantes du bain, *indépendamment de toute hypothèse sur leur état de liaison effective*) ; tandis que les η sont les potentiels chimiques de l'aluminium métallique (séparé dans l'acte primaire hypothétique de réaction, correspondant au chemin indirect de réaction (*).

Si donc on suppose que (pour les conditions de composition normales du bain) on ait : $\mathcal{E}_g > \mathcal{E}_{J,g}$; en base à la condition (I), il est nécessaire qu'on ait aussi : $\varepsilon > \varepsilon_J$ et que la différence $\varepsilon - \varepsilon_J$ soit suffisamment élevée pour rendre la réaction indirecte plus probable, du point de vue cinétique, malgré son improbabilité thermodynamique.

La séparation primaire de Na pourrait donc avoir lieu : seulement pour des raisons cinétiques (c'est-à-dire concernant les résistances de réaction) rendant : $\varepsilon > \varepsilon_J$; et seulement si la réaction secondaire de déplacement de Al n'est pas supposée suivre un mécanisme électrochimique. Il semble d'ailleurs que les résistances de réaction, lesquelles pourraient conférer à ε des valeurs élevées, pourraient seulement consister dans celles inhérentes à

(*) Par rapport à une électrode de référence, avec laquelle notre électrode peut être reliée de façon à former une « pile tensiométrique ». $\mathcal{E}_g$ est prise positivement lorsque l'électrode en étude est le pôle positif dans la pile tensiométrique.

(**) Bien que variable, en général, avec les conditions de travail.

(***) La « tension effective de travail » doit être plus noble pour la réaction électrochimique correspondant au chemin indirect de réaction que pour la réaction directe.

(****) Dans la réaction secondaire, on n'a pas d'intervention de travail électromagnétique extérieur ; c'est-à-dire la réaction même a le caractère d'un processus « local. Le « travail moteur de réaction » se réduit à l'affinité chimique de réaction, laquelle (rapportée à l'unité de charge électrique) est donnée par ($\mathcal{E}_g - \mathcal{E}_{J,g}$), et qui est entièrement dissipée dans la réaction spontanée ; et donc elle doit être positive.

(*) On peut remarquer que la valeur de l'expression au deuxième membre n'est pas influencée par le choix des états de référence des μ et η et elle ne change pas même en substituant, aux η^B des ions, leurs potentiels chimiques μ^B supposés définissables. Les η et les μ sont supposés en joule/mole. $Z = 96.500C$ / équival.

$\eta^B_{Al^{3+}}$ et $\eta^B_{Na^+}$ doivent se rapporter à la composition des couches immédiatement contiguës à la cathode ; μ^c_{Na} dépend de l'état de liaison éventuelle avec la cathode du sodium séparé, et de la concentration qu'on peut lui attribuer, à titre d'hypothèse, dans les différentes conditions. Les augmentations de μ^c_{Na} tendent à rendre moins probable la formation électrochimique primaire de Na, tandis qu'elles augmentent l'affinité de la réaction secondaire. A 1.000° C et 1 At, le sodium est d'ailleurs à l'état gazeux. La formation d'alliage pourrait réduire μ^c_{Na} (ce qui explique le fait qu'avec une cathode en plomb fondu, on a séparation du sodium des bains de cryolite).

μ^c_{Na} aurait ses valeurs plus élevées dans le cas de formation primaire d'atomes Na « libres » ; mais sa valeur dépendrait de la concentration de ces atomes libres à la surface de la cathode.

La réaction chimique secondaire pourrait donc constituer une « dépolarisation » de la réaction électrochimique primaire, en gardant très faible la concentration des atomes de sodium, et donc μ^c_{Na} assez faible.

Même en acceptant l'hypothèse du chemin indirect de réaction, il semble difficile d'admettre que la concentration des atomes de sodium à la surface cathodique (dans une condition de stationnairité pratique) puisse descendre au-dessous d'une limite inférieure, correspondant à la condition que tous les chocs des donateurs de Al soient efficaces, lorsqu'il y a rencontre avec un atome de sodium ; et donc en admettant absent tout obstacle stérique et l'énergie d'activation de la réaction chimique spontanée négligeable (7).

L'intervention (assez probable) de ces circonstances entraînerait des augmentations de la concentration qu'on doit attribuer à ces atomes hypothétiques.

la rupture des liaisons éventuelles de Al^{3+} dans le bain (*).

Indépendamment de toute hypothèse sur la structure des bains, on peut observer que des résistances, pratiquement identiques, se présentent aussi dans la réaction secondaire de déplacement de Al par le sodium séparé et cela même si son mécanisme n'est pas électrochimique.

Dans une publication récente (7), j'ai étudié en général le problème du mécanisme des réactions d'électrode en partant de la thermodynamique des phénomènes irréversibles, et je crois utile de résumer certaines conclusions.

Dans le cas des réactions électrochimiques, non seulement nous connaissons les états de départ et final, mais nous pouvons aussi déterminer, en principe, le travail globalement dissipé dans la transformation ; lorsque celle-ci se déroule avec une vitesse imposée par nous mêmes ; dans des conditions assez voisines de celles stationnaires et sans dérangement appréciable des lois de répartition (dans le sens thermodynamique du mot) pour les différentes espèces intéressées à la réaction.

La thermodynamique des phénomènes irréversibles nous donne une condition supplémentaire, inhérente à la « dissipation » Q^* (c'est-à-dire à la création globale d'entropie (**), qui correspond au processus d'électrode. Si la transformation globale est le résultat d'une série d'actes (r) de réaction, on a, en effet :

$$Q^* = \sum Q^*_r$$

chaque Q^*_r étant ≥ 0.

Nous pouvons établir, comme condition : $Q^*_r \leq Q^*$ (III) (***). Appliquée à l'acte de réaction chimique spontanée, qu'on admet se produire suivant le chemin indirect, cette condition devient : $\mathcal{E}_{J,g} > \mathcal{E}_i$ (III *bis*), $\mathcal{E}_i$ étant la tension effective de travail (*), lorsque la densité du courant a la valeur considérée.

Dans l'état actuel de nos connaissances, il semblerait possible de séparer Al avec des tensions cathodiques assez voisines des théoriques ; tandis que la vitesse des réactions de déplacement est très élevée, lorsqu'on est assez éloigné de l'équilibre (des deux côtés).

L'existence de surtensions cathodiques élevées, dans l'électrolyse des sels fondus n'a d'ailleurs jamais été, à ma connaissance clairement démontrée (**).

Tout en devant reconnaître que nos connaissances théoriques et expérimentales sont encore insuffisantes pour trancher la question, il semblerait assez difficile de préciser un chemin de réaction indirect satisfaisant à l'ensemble des conditions développées.

Conclusions.

1°) En l'état actuel de nos connaissances, le mécanisme plus probable, pour la séparation cathodique d'aluminium, est celui dans lequel la réaction électrochimique est la réduction directe d'un donateur de Al, et donc cette réaction électrochimique s'identifie avec la réaction globale.

Au lieu de songer à un mécanisme indirect de séparation secondaire (chimique) de Al, dans les cuves d'électrolyses, on a plus de raisons pour admettre, par contre, que, lorsqu'on réalise effectivement le déplacement de Al des bains fondus par le moyen du sodium métallique, le mécanisme de réaction est électrochimique.

2°) Seulement des études expérimentales systématiques, surtout pour ce qui concerne les surtensions dans les différentes conditions (des recherches sont en cours à Milan à ce propos), pourraient amener à une solution plus définitive du problème (***).

(*) Des résistances de réaction, éventuellement concernant l'extraction d'électrons de la cathode, seraient communes aux réactions : directe et indirecte (à part qu'elles ne sont pas probables) ; tandis que toute irréversibilité du type « crystallographique » (qu'on doit prendre en considération pour les cas de séparation des métaux solides) est également à exclure.

(**) En supposant l'électrode et le milieu environnant situés à la même température T (absolue) : $Q^* = T(\Delta S + \Delta S_m)$; ΔS et ΔS_m étant les augmentations d'entropie, respectivement pour le système partiel dont l'électrode fait partie, et pour le milieu.

(***) On peut énoncer ce critère de la façon générale suivante (4) : « pour une réaction globale déterminée, laquelle se déroule avec une vitesse et une dissipation globale, Q^*, également connues ; on peut exclure les chemins de réactions, pour lesquels un acte intermédiaire r entraînerait une dissipation partielle Q^*_r, plus élevée que Q^*.

(*) Mesurée dans la même pile tensiométrique servant à définir $\mathcal{E}_g$ et $\mathcal{E}_{J,g}$ et en supposant les erreurs systématiques, inhérentes aux mesures de surtension, éliminées ou corrigées.

Puisque la dissipation globale est : $(\mathcal{E}_g - \mathcal{E}_i)$; nous avons la condition : $(\mathcal{E}_g - \mathcal{E}_{J,g}) \quad (\mathcal{E}_g - \mathcal{E}_i)$, et donc la (II *bis*).

On peut attribuer à la réaction secondaire le caractère de réaction « chimique », en tant qu'elle est une réaction spontanée (c'est-à-dire non provoquée par l'apport de travail électromagnétique extérieur), et ne donne finalement pas lieu à d'échanges de charge. Cela n'empêche pas qu'elle puisse se dérouler à son tour, suivant deux réactions électrochimiques complémentaires (comme il est le cas par exemple pour les réactions de dissolution des métaux dans les solutions des acides).

(**) Cela ne signifie pas l'absence de polarisations de concentration, lesquelles sembleraient, par contre, jouer un rôle important dans plusieurs cas de la pratique.

(***) Des arguments, assez importants, à faveur de ces conclusions, sont d'ailleurs :

a) les résultats des études de M. Darmois et collaborateurs sur la possible existence d'ions Al^{3+} (2) ;

3°) La séparation du sodium métallique, qu'on rencontre assez souvent dans les cuves industrielles, nous apparaît donc essentiellement comme un processus « parasite », dont la production est due surtout à des anomalies de composition de la couche cathodique du bain, ou de marche de la cuve (*).

---

b) les résultats des expériences ([6]), lesquelles semblent démontrer que les tensions de décomposition ne sont pas changées, de façon appréciable, par substitution de Na, avec K et Li, dans les bains de cryolite + Al_2O_3 (tout en étant un peu différentes en absence de Al_2O_3).

Voir d'autres intéressantes considérations dans l'étude expérimentale de J. W. Fischer ([8]).

(*) Comme conditions particulièrement favorables à la séparation du sodium, on peut rappeler : l'appauvrissement de la couche cathodique par rapport à D_{Al} (avec diminution de $\eta^B_{Al^{3+}}$) ; et, par contre, l'augmentation de la concentration de Na^+ (et donc de $\eta^B_{Al^+}$).

Lorsque la densité de courant est assez élevée, de façon à produire des variations de composition dans les sens indiqués, et si la tension appliquée à la cuve est suffisante, la séparation de Na peut donc intervenir, comme réaction « parasite », à côté (ou même à la place) de la réaction « normale ».

Conditions favorables pourraient également se présenter à l'occasion du démarrage des cuves (surtout en absence de Al cathodique).

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. Piontelli. — *Chimica e Industria*, **22,** 501 (1940).

(2) M. Rolin. — Thèse à la Faculté des Sciences, Paris, 1951, sous la direction de M. E. Darmois.

(3) Boner. — *Helv. Chem. Acta*, **33,** 1137 (1950).

(4) Baimakow-Bataschew-Jewlaunikow. — *Trans. Leningr. Ind. Inst.* (*Met. Eng.*) (1939), n° 1, p. 24.

(5) T. G. Pearson-J. Waddington. — *Discussions Faraday Soc.*, 1, 307 (1947).

(6) Belyaev. — *Tsvet. Met.*, **7,** 87 (1938).

(7) R. Piontelli. — *Rend. Istituto Lombardo Sc. e Lett.* (séance du 6 mars 1952) : sous presse.

(8) J. W. Fischer. — *Angewandte Chemie*, **20,** 17 (1948).

Il est d'ailleurs probable que la participation des ions Na^+ à former la double couche cathodique soit prédominante ; et j'ai même avancé l'hypothèse ([1]) que la participation éventuelle du sodium à la réaction normale (directe) de séparation de Al soit simplement une espèce d'influence catalytique, qui dérive de la propriété de constituant essentiel (sous forme ionique) de la double couche, et de la nécessité éventuelle de rupture de liaisons d'oxygène ou fluor des donateurs d'aluminium.

CRYOSCOPIE DANS LE BORATE DE LITHIUM FONDU

par Georges ZARZYCKI

Ingénieur des Arts et Manufactures, Stagiaire de recherches au C.N.R.S.

Les cryoscopies dans les solvants à point de fusion élevé sont peu nombreuses à l'heure actuelle.

On connaît les recherches de Plato (1906) sur des composés halogénés, de Foote et Lévy (1907) relatives au chlorate de soude, de Goodwin et Kalmus (1909), enfin celles de Sackur (1912) qui étudia principalement les bains à base des chlorures, carbonates et sulfates. Tous ces travaux manquent cependant de rigueur : les molarités atteintes ne sont pas suffisamment faibles et le mode d'interprétation des résultats n'est pas encore nettement dégagé. Les premières cryoscopies de précision ont été faites par M. Rolin (1950) dans son étude relative à la cryolithe fondue.

Le travail qui suit a été entrepris par nous au Laboratoire de Physique Enseignement à la Sorbonne, sous la direction de M. le professeur E. Darmois, pour étendre le champ de ces dernières recherches.

I. *Solvant cryoscopique.*

Comme solvant nous avons choisi le métaborate de lithium BO_2Li dont le point de fusion est de 840° C. Ce corps présente à l'état fondu un ensemble de propriétés qui en font un excellent solvant cryoscopique : il dissout un grand nombre de composés chimiques (oxydes, halogénures, sels oxygénés, etc.), il possède un pouvoir de cristallisation élevé (pas de verres), sa volatilité et sa tendance aux surfusions sont très faibles et sa stabilité chimique à l'état fondu est suffisante pour assurer une reproductibilité excellente du point de fusion. Enfin le métaborate de lithium peut être préparé à un grand état de pureté à partir de l'hydrate BO_2Li, $8H_2O$ qui s'obtient aisément par voie humide.

II. *Méthode expérimentale.*

La méthode utilisée est une adaptation de celle de M. Rolin, elle consiste à comparer les courbes de refroidissement de BO_2Li pur et des solutions préparées au préalable par pesées et soumises à des conditions de refroidissement aussi semblables que possible. On utilise un four électrique vertical de 1 kW environ. Le solvant (BO_2 Li) est contenu dans un creuset en platine de forme spéciale. La prise de température s'effectue au moyen d'un couple Le Chatelier (*Pt-Pt* 10 % Rh) placé isolé dans un protège couple en platine pur qui sert en même temps d'agitateur. Un dispositif mécanique simple assure une agitation régulière pendant les expériences. On a adopté la méthode d'élongation en équilibrant partiellement la f.e.m. du couple à l'aide du potentiomètre de précision AOIP dont on maintient fixe la f.e.m. pendant le relevé des courbes.

Dans ce qui suit nous désignerons par m la molarité rapportée à 1.000 g. de solvant, Δt l'abaissement cryoscopique, $\frac{\Delta t}{m}$, l'abaissement molaire. Les courbes de $\frac{\Delta t}{m}$ en fonction de m extrapolées à l'origine fournissent la valeur de l'abaissement molaire limite justiciable des lois de Raoult.

Les molarités utilisées s'échelonnent de 1/100 à 23/100, les abaissements Δt observés sont faibles et dépassent rarement 6° C. L'expérience montre que l'on se trouve dans le domaine de dilution suffisamment faible pour que l'extrapolation des courbes soit facile.

III. *Constante cryoscopique du BO_2Li fondu.*

La chaleur de fusion du BO_2Li n'étant pas connue le calcul *a priori* d'une valeur approchée de la constante par la formule de Van't Hoff est évidemment impossible. Nous avons déterminé cette constante cryoscopique à partir de la cryoscopie des chlorures LiCl, NaCl, $BaCl_2$ (fig. 1). On constate

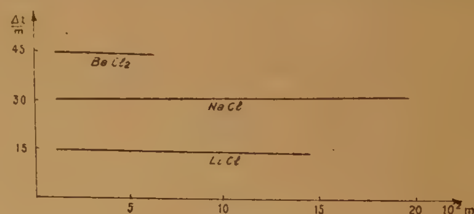


Fig. 1.

que pour ces trois corps les abaissements molaires limites sont respectivement : 15, 30 et 45.

Le théorème de STORTENBEKER-LEWIS (théorème de l'ion commun) permet d'interpréter ces résultats :

1) BO_2Li doit être considéré comme étant dissocié en BO_2^- et Li^+ ;

2) Les chlorures sont entièrement dissociés en leurs ions et donnent des abaissements simples, double ou triple suivant le nombre d'ions étrangers apportés au solvant (autrement dit l'ion Li^+ ne compte pas dans ces cryoscopies) ;

3) La constante cryoscopique du BO_2Li est dès lors $K = 15$.

Remarque. — La formule de VAN'T HOFF

$$k = \frac{RT^2}{JL_f} \times \frac{M_1}{1.000}$$

permet de déduire actuellement la chaleur de fusion L_f du BO_2Li.

A la précision de la méthode on trouve $L_f = 8,3 \pm 0,6$ kcal/mole.

IV. *Constitution physico-chimique du BO_2Li fondu.*

Pour pouvoir interpréter les cryoscopies il est nécessaire de connaître la dissociation ionique du solvant lui-même. Cette détermination est possible une fois la constante cryoscopique connue, en appliquant le théorème de STORTENBEKER : *a)* à la cryoscopie des oxydes constituants du BO_2Li : B_2O_3 et Li_2O

b) à la cryoscopie des oxydes quelconques.

a) La cryoscopie des oxydes B_2O_3 et Li_2O dans le métaborate de lithium (B_2O_3, Li_2O) fondu conduit aux résultats représentés sur la figure 2. L'abaisse-

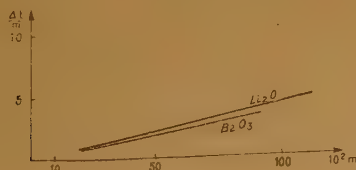


Fig. 2.

ment molaire tend vers zéro lorsque m tend lui-même vers zéro. On vérifie ainsi avec précision que les courbes du diagramme thermique B_2O_3-Li_2O se raccordent tangentiellement au sommet correspondant au métaborate et que ce maximum est bien à tangente horizontale (point indifférent). Ceci implique que le métaborate fondu est au moins dissocié en B_2O_3 et Li_2O (ou plus exactement en Li_2O et ($2 B_2O_3$, Li_2O)).

En effet (théorème de STORTENBEKER), s'il n'en était pas ainsi ; les cryoscopies de B_2O_3 et Li_2O auraient conduit à des abaissements molaires limites finis, *différents de zéro;* ceci voulant dire que les courbes du diagramme thermique arrivent au maximum *avec des pentes non nulles*, leur intersection donnant lieu à un sommet en forme d'ogive.

Nous devons donc admettre l'équilibre



$$(B_2O_3, Li_2O) \leftrightharpoons B_2O_3 + Li_2O.$$

Mais le métaborate n'est pas un simple mélange des deux oxydes, c'est une espèce chimique bien définie, $B_2O_4Li_2$ ou BO_2Li, qu'on peut considérer comme dérivant de l'acide métaborique BO_2H. Et (voir III) nous avons déjà prouvé l'existence d'ions Li^+ dans le métaborate de lithium fondu. Ce métaborate est donc un sel de lithium, et l'on doit pouvoir écrire aussi $BO_2Li \leftrightharpoons BO_2^- + Li^+$. Pour concilier ces deux points de vue on peut admettre la dissociation de l'oxyde Li_2O : $Li_2O \leftrightharpoons 2 Li^+ + O^=$ qui entraîne à son tour celle de l'anion BO_2^- : $2BO_2^- \leftrightharpoons B_2O_3 + O^=$. On écrira donc globalement $2 BO_2Li \leftrightharpoons B_2O_3 + 2Li^+ + O^=$.

Remarquons que la cryoscopie ne fournit pas d'indications sur l'état de B_2O_3 ; nous avons retenu l'hypothèse la plus simple, mais l'on pourrait aussi bien supposer une ionisation plus poussée intéressant B_2O_3 sans rien changer aux résultats.

Un fait reste certain : Li_2O est dissocié en ses éléments et en plus de Li^+ *des ions $O^=$ libres existent dans le solvant fondu.*

b) La cryoscopie des oxydes dans le $B_2O_4Li_2$ fondu confirme ce résultat ; on n'observe jamais de nombre de particules supérieur au nombre d'atomes métalliques de l'oxyde dissous.

Autrement dit les ions $O^=$ provenant d'une ionisation éventuelle de l'oxyde sont masqués, s'ils existent, par les ions $O^=$ libres du solvant, en accord avec le théorème de STORTENBEKER. Ainsi :

1° La cryoscopie des oxydes monométalliques NiO, TiO_2, MgO, GiO (fig. 3) conduit à l'abaissement molaire limite normal (= 15). On ne peut rien con-

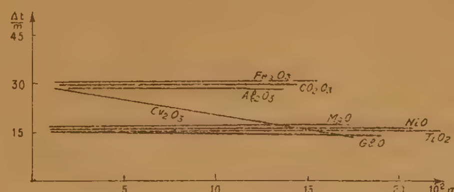


Fig. 3.

clure quant à l'ionisation de ces oxydes : ou bien ils ne sont pas ionisés ou bien ils le sont et l'ion commun $O^{=}$ ne compte pas.

2° La cryoscopie des oxydes bimétalliques Al_2O_3, Fe_2O_3, Co_2O_3, Cr_2O_3 (fig. 3) a toujours conduit à l'abaissement molaire limite double (= 2 × 15). Ici, on peut affirmer que ces oxydes sont ionisés, et ceci *au moins* en deux particules, par exemple $Al_2O_3 \leftrightharpoons AlO_2^- + AlO^+$, mais les ions oxygénés peuvent à leur tour subir une ionisation plus poussée sans que cela puisse être décelé par la cryoscopie.

V. *Cryoscopie des fluorures.*

On connaît les propriétés remarquables des fluorures en tant qu'additions aux bains oxygénés en électrolyse ignée. En abaissant la température des bains et en les rendant plus fluides, les fluorures ont permis l'électrolyse des borates, silicates et phosphates dans des conditions particulièrement intéressantes.

Il nous a donc semblé utile d'étudier par la cryoscopie le comportement physico-chimique de toute une série de fluorures dissous dans le BO_2Li fondu

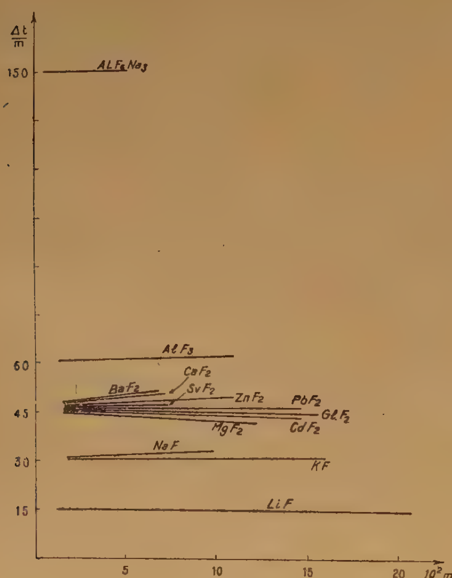


Fig. 4.

Les résultats de cette étude sont rassemblés dans la figure 4. On constate que tous les fluorures étudiés FLi, FNa, FK, F_2Ca, F_2Sr, F_2Ba, F_2Gl, F_2Mg, F_2Zn, F_2Cd, F_2Pb, F_3Al sont entièrement dissociés en leurs ions et donnent des abaissements simple, double, triple ou quadruple suivant le nombre d'ions étrangers apportés au solvant.

La cryolithe naturelle du Groënland, AlF_6Na_3, donne un abaissement molaire limite = 150, correspondant à dix particules. La cryolithe se comporte donc en solution comme la juxtaposition de AlF_3 et $3NaF$ entièrement dissociés, sans qu'on puisse déceler la formation d'ions complexes AlF_6.

Remarquons que ces cryoscopies ne permettent pas de voir si les ions métalliques des fluorures restent libres en solution. En fait, ils pourraient capter les ions $O^{=}$ du solvant et passer sous forme d'oxydes ou d'ions oxygénés monométalliques, les résultats cryoscopiques restant évidemment les mêmes.

DISCUSSION

M. Bockris. — M. Zarzycki aurait peut-être dû insister un peu plus sur le fait qu'on ne peut déduire des mesures cryoscopiques la nature des particules existantes dans le système. Au mieux, nous pouvons connaître leur nombre ; il nous faut deviner ensuite leur nature, tâche qui est facile dans certains systèmes simples parce qu'il y a alors seulement à choisir entre une ou deux possibilités. Cependant, il y a une objection plus sérieuse pour les conclusions tirées des mesures cryoscopiques et concernant les problèmes de structure. L'équation thermodynamique reliant la dépression cryoscopique à la chaleur latente de dissolution, activité du solvant, etc., est démontrée dans l'hypothèse implicite que *la structure de la solution ne change pas* par addition d'un » soluté ». (L'équation a été démontrée d'abord pour des systèmes très simples comme le sucre dans l'eau à concentration faible.) Dans les systèmes de sels fondus, particulièrement ceux ayant une structure réticulaire, il doit nécessairement se produire un changement de structure par addition d'ions, même pour une dilution infinie et cela doit produire des difficultés comme celle d'un changement d'entropie de configuration. On peut essayer plus ou moins tacitement de se tirer d'affaire (exemple Stortenbeker), mais cela sera difficile sauf dans des cas simples (NaCl-KBr) où une analyse des changements d'entropie peut être faite à la façon de Temkin (1944). En outre, il sera difficile de déduire du travail cryoscopique un modèle réticulaire pour les silicates ou les liquides semblables. L'existence de « particules » séparées dans ces liquides est une question de degré, parce que, avec une coordination suffisante, une particule doit perdre son individualité. Mais on peut constituer certaines particules avec des traceurs radioactifs et les engager ensuite dans un écoulement visqueux ou conducteur. L'étude de ces questions donnerait, je pense mieux que les mesures cryoscopiques, des renseignements sur les ions qui se meuvent en groupes et c'est peut-être la première chose à savoir au sujet des » particules » présentes.

M. Doucet.— Dans la cryoscopie des hydrates salins, on trouve préférable de mesurer le point de fusion finissante et non pas celui de congélation commençante. Puisque le borate est très stable au-dessus de son point de fusion, la même technique ne pourrait-elle pas être utilisée ?

M. Zarzycki. — Dans la cryoscopie dans les sels fondus à haute température on préfère les courbes de solidification aux courbes de fusion pour des raisons purement techniques.

L'obtention de belles courbes régulières nécessite, en effet, une agitation parfaite du contenu du creuset — celle-ci serait

évidemment impossible au début si l'on voulait utiliser les courbes de fusion.

Cependant, les courbes de fusion furent utilisées pour des études thermiques des borates, notamment par A. P. Rollet (*C. R.*, 200, 1763, 1935) dans le cas du borate de potassium.

Ces corps donnaient facilement des verres, il fallait procéder à un recuit de cristallisation préalable, parfois fort long, avant de pouvoir mesurer le point de fusion du produit. On était contraint d'utiliser les courbes de fusion, mais la précision de la méthode serait insuffisante pour des mesures cryoscopiques.

M. Tomlinson. — Il serait intéressant de poursuivre une analyse des intéressants résultats de ce travail. L'interprétation présente, qui fait état du nombre de particules en lesquelles le corps dissous se dissocie dans le solvant, conduit en apparence à des conclusions ambiguës qui ne sont pas en accord avec les idées modernes sur la constitution des sels fondus. Parler, par exemple, de l'existence d'ions O^{--} ou BO_2^- dans le liquide et de la dissociation de Al_2O_3 en AlO_2^- et AlO^+ est sans signification (1).

Une utilisation plus fructueuse des résultats serait d'évaluer l'entropie de mélange et de comparer ses valeurs à celles calculées sur la base de différents modèles statistiques déduits d'autres recherches structurales (2). Des indications sur cette méthode ont été déjà données par Temkin et Flood (3).

(1) Bockris. — Cette discussion.
(2) Wagner. — *Thermodynamics of alloys*, Cambridge Mass., 1952.
(3) Temkin. — *Acta Physicochemica*, U. R. S. S., 1937, **20**, 411 ; Flood et Muan. — *Acta Chemica Scandinavia*, 1950, **4**, 359.

M. Darmois. — La cryoscopie de ClK dans l'eau par les méthodes les plus précises donne comme abaissement molaire limite $2 \times 1°,858$. La loi de Raoult permet donc de compter le nombre des particules données par la dissociation d'une molécule ; elle ne donne évidemment aucune indication sur leur nature.

UN CRITÈRE POUR L'ÉTENDUE DE LA DISSOCIATION ÉLECTROLYTIQUE DES SELS FONDUS

par Geneviève SUTRA

Dans une note récente(*), je me suis occupée de la théorie des trous dans les liquides ; j'ai montré que l'énergie de formation d'un trou lors de la fusion était probablement 3/2 kT, le nombre des trous étant égal à celui des atomes (molécules). Dans ces conditions, la chaleur de fusion doit être 3/2 RT et l'entropie de fusion 3/2 R soit sensiblement 3 cal/degré. Pour les gaz nobles, à l'aide des valeurs de Q_f et T_f, on trouve : Ne : 3,26 ; A : 3,15 ; Kr : 3,36. Pour HCl et HI respectivement 3,02 et 3,12. Il semble donc que ce résultat soit applicable aux corps cristallisés dans un réseau atomique ou moléculaire. On trouve d'ailleurs des nombres du même ordre pour la plupart des métaux fondus.

Nous avons pensé à appliquer les mêmes idées aux sels fondus ; les données sont empruntées aux tables critiques. Le tableau I est relatif aux sels susceptibles de donner deux ions.

Tableau I

Substance	FNa	FK	ClNa	ClK	ClAg	NO_3Ag	NO_3Na
Entropie	6,17	5,52	6,60	5,28	6,06	5,70	6,33

Le tableau II se rapporte aux sels à trois ions.

Tableau II

Substance	Cl_2Ca	Cl_2Pb	I_2Pb	Br_2Hg
Entropie	5,76	7,67	8,20	9,10

Dans le tableau I, l'entropie est plutôt voisine de six que de trois ; cela voudrait dire que les trous sont au nombre de deux par molécule ou encore que la molécule se scinde en deux ions lors de la fusion. Il y aurait probablement des électrolytes où la dissociation serait moins complète. Dans le tableau II, la variété est plus grande, mais on atteint en tout cas l'entropie 9, correspondant à trois ions.

Dans les cryoscopies à haute température effectuées au laboratoire dans la cryolithe (Rolin, Petit, Mergault) et dans le borate de lithium (Zarzycki) la loi de Raoult permet de compter le nombre des ions en solution étendue. Ce nombre est quelquefois inférieur au nombre attendu, comme pour ClNa dans la cryolithe ou ClLi dans le borate de lithium ; l'explication est donnée par le théorème de Stortenbeker ; l'ion commun au solvant et au corps dissous ne compte pas pour la dépression cryoscopique. Cela démontre en même temps *qualitativement* l'existence d'ions Na^+ dans la cryolithe fondue ou Li^+ dans le métaborate de lithium fondu. Notre remarque a un aspect plus *quantitatif*.

Zarzycki a montré(*) que la cryolithe F_6Al, 3 FNa donne dix ions en solution étendue dans le borate de lithium. Nous avons calculé l'entropie de fusion pour la cryolithe : Q_f = 16.600 cal/mole et T_f = 1.280, ce qui donne S_f = 13 à peu près. Cela indiquerait quatre ions qui seraient probablement trois ions Na^+ et l'ion AlF_6^{---}. Cet ion, stable dans le corps fondu se dissocierait totalement en solution étendue dans le borate. La constante cryoscopique de celui-ci a permis le calcul de sa chaleur de fusion ; en utilisant cette valeur, on a pu calculer l'entropie de fusion du métaborate de lithium ; on trouve 7,45 ce qui donne un peu plus de deux ions ; une légère dissociation de l'ion BO_2^- n'est pas exclue, comme l'a admis Zarzycki.

Dans notre laboratoire, il a été effectué beaucoup de cryoscopies dans des sels *hydratés* fondus tels que $CaCl_2$ 6 H_2O ou SO_4Na_2, 10 H_2O. Nous avons calculé l'entropie de fusion de quelques sels hydratés fondus. Le tableau III rassemble les résultats. Il contient aussi sous la rubrique S_{aq} l'entropie de l'eau calculée en supposant trois ions par molécule, soit neuf pour l'entropie ; on aurait $S_{aq} = \frac{S_f - 9}{n}$ où n est le nombre des molécules d'eau de cristallisation.

(*) *C. R.*, **233**, 1951, 1027.

(*) *Thèse*, Paris 1952.

TABLEAU III

Substance	S_f	S_{aq}
$MgCl_2$, 6 H_2O	21,55	2,1
$CaCl_2$, 6 H_2O	29,45	3,4
SO_4Na_2, 10 H_2O	60,6	5,16
$Mg(NO_3)_2$, 6 H_2O	27,0	3,0
$Ca(NO_3)_2$, 4 H_2O	25,75	4,2
$Cu(NO_3)_2$, 6 H_2O	29,30	3,4
$Ni(NO_3)_2$, 6 H_2O	32,1	3,85

Une fois fondu, le sel hydraté représente une solution concentrée de sel où la dissociation en ions est présumée totale ; il y aurait bien trois ions par molécule dans $MgCl_2$ comme dans $CaCl_2$. Mais l'ion Mg^{++} est plus hydraté que Ca^{++} ; en calculant S_{aq}, on compte autant d'eau « libre » dans les deux cas alors qu'il y en a moins dans le premier, d'où la différence des deux S_{aq}. Remarque analogue pour les nitrates. Le cas du sel de GLAUBER est particulier ; on sait qu'il ne s'agit pas d'une véritable fusion, mais d'un point de transition où du sulfate anhydre est en présence du liquide.

Nous avons donné plus haut l'entropie de fusion de HCl ; le liquide est non conducteur ; il ne contient que des molécules. L'hydrate HCl, 2 H_2O a une entropie de fusion égale à 9,81 ; le liquide est une solution très concentrée de HCl qui ne semble pas avoir été très étudiée.

Lab. Physique-Enseignement, Sorbonne.

DISCUSSION

M. Valensi. — Comment Mlle Sutra détermine-t-elle ses entropies, c'est à-dire ses chaleurs de fusion ? Est-ce sur des données expérimentales directes, qui me paraissent assez rares ou en appliquant l'équation de Van't Hoff aux courbes cryoscopiques de M. Zarzycki ? Y a-t'il au surplus quelques cas où les deux procédés sont possibles, et alors concordent-ils ? En d'autres termes, la validité expérimentale de la loi de Van't Hoff appliquée à des électrolytes fondus est-elle désormais établie ?

Accessoirement, si important que soit l'aspect quantitatif du mémoire de Mlle Sutra, qui se ramène en somme à la possibilité de prévoir les chaleurs de fusion des électrolytes solvant par une évaluation *a priori* de l'entropie de création des trous, je trouve qu'elle est un peu sévère pour le travail de M. Zarzycki dont elle ne considère que l'indication qualitative de l'ionisation d'un électrolyte solvant. En réalité, l'horizontalité parfaite des courbes $\left(\frac{\Delta t}{m}, m\right)$ de M. Zarzycki jusqu'à des molalités relativement élevées (0,2) montre sans aucun doute que l'ionisation des électrolytes dissous dans un solvant lui-même électrolyte est toujours totale. En effet, la complication rencontrée avec les solutions aqueuses, d'un champ interionique dû à l'électrolyte dissous lui-même est ici abolie, puisque le champ interionique n'est dès lors pratiquement dû qu'au solvant en grand excès et est, par conséquent, constant. Les coefficients d'activité des ions dissous sont donc invariables et les lois des solutions idéales s'appliquent jusqu'à de fortes concentrations. Si la dissociation n'était pas totale, les molécules dissoutes non dissociées interviendraient par leurs concentrations propres et détermineraient, sans ambiguïté possible, une courbure des tracés $\left(\frac{\Delta t}{m}, m\right)$.

Mlle Sutra. — Les chaleurs de fusion sont, en général, prises dans les tables critiques de constantes. Dans quelques cas (exemple BO_2Li), la chaleur de fusion a été calculée à partir de la constante cryoscopique. Dans le cas de la cryolithe, la constante cryoscopique est prévisible par la formule de Van t'Hoff, la chaleur de fusion ayant été déterminée. Un travail récent de Kordes a montré que la constante cryoscopique de NO_3Ag fondu est aussi prévisible par la formule de Van t'Hoff.

Il est exact que certaines des courbes cryoscopiques de M. Zarzycki sont horizontales (ClNa, LiCl...) et que cela signifie une dissociation totale en solution allant jusqu'à 0,2 M. Mais il s'agit dans ma communication de l'électrolyte pur fondu.

L'exemple de la cryolithe dissoute dans BO_2Li fondu (Zarzycki) et de la cryolithe pure fondue (moi-même) montre que la nature de la dissociation n'est probablement pas la même.

M. Bockris. — En général, je pense que l'emploi des mesures de l'entropie de fusion est un moyen un peu ambigu d'arriver à des renseignements relatifs à la structure des ions en solution. La signification de cette entropie ne peut-être correctement interprêtée si on ne tient pas compte du fait que, lors de la fusion, des changements peuvent se produire qui impliquent des variations d'entropie autres que celles reliées aux degrés de liberté de translation. Ainsi, il pourra arriver que des degrés de liberté de rotation et quelquefois même de vibration soient activés durant la fusion ; dans le premier cas à cause du plus grand volume offert à l'ion. Comme preuve expérimentale en faveur de ces conclusions, je me réfère à la table figurant dans ma communication à ce colloque sur « les méthodes de recherche de la structure des silicates fondus ». On peut y voir que, pour 70 substances assez communes de différents types structuraux, l'entropie de fusion est 3 à 13 pour des sels ioniques et 2 à 9 pour des substances ayant un réseau moléculaire. Il ne semblerait donc pas très logique de déduire des conclusions concernant la structure quand des processus aussi différents donnent lieu à des valeurs assez semblables.

Il y a un ou deux points de détail dans le papier de Mlle Sutra qui me chiffonnent, en plus de ceux qui résultent des considérations précédentes. Ainsi, d'après la table III, pourquoi les solutions particulièrement concentrées qui y figurent sont dites totalement dissociées. Il s'agit précisément de solutions que les spectres optiques (Raman et ultraviolet) montrent être partiellement associées. De plus, d'après les considérations mises en avant par Mlle Sutra, quelle serait l'explication de la valeur 9,81 pour l'entropie de fusion de HCl ?

Mlle Sutra. — I) La théorie des trous une fois admise avec 3/2 kT conduit à 3 cal:degré environ pour les substances atomiques ; la fusion des gaz rares donne pour l'entropie de fusion des nombres voisins de 3. On peut donc admettre cette valeur *comme résultat d'expérience* pour les atomes. L'expérience indique environ 6 pour ClNa, d'où la conclusion que ClNa fondu est dissocié en deux ions. Je suis d'accord avec M. Bockris pour penser qu'il serait important de retrouver ces résultats autrement.

Par suite de l'existence d'un » volume libre » pour les liquides, ceux-ci doivent différer des solides par l'existence d'une » entropie communautaire » que le calcul montre égale à R (cf. E. Darmois, *L'état liquide de la matière*, p. 164). Cette différence

d'entropie est tout à fait d'accord avec le désordre plus grand du liquide. L'augmentation peut être en pratique différente de E par mole. Par exemple, les interactions à l'état solide peuvent empêcher des rotations qui se développent à l'état liquide ; de même la fusion peut être accompagnée d'un changement de structure. Qualitativement, l'entropie de fusion doit être égale à R et probablement plus grande.

On peut aller plus loin en admettant pour les liquides une structure assez semblable à celle des solides, à savoir une cage autour de chaque molécule constituée par les proches voisins. Les N molécules du liquide seraient ainsi liées la plupart du temps à une position d'équilibre autour de laquelle elles effectueraient une oscillation à peu près harmonique de fréquence ν_l. Ce modèle simplifié fournit pour l'énergie utilisable :

$$A_{liq} = -N\left[\varepsilon_0 + 3\,kT \log \frac{kT}{h\nu_l} + kT + kT \log j_l\,(T)\right]$$

Le premier terme est une énergie potentielle ; le deuxième est, suivant Einstein, relatif à l'oscillation harmonique ; le troisième est le produit par T de l'entropie communautaire ; le quatrième concerne les degrés de liberté internes de la molécule. Pour le solide, on peut écrire de même :

$$A_{sol} = -N\left[\varepsilon'_0 + 3\,kT \log \frac{kT}{h\nu_s} + kT \log j_s\,(T)\right]$$

Le terme communautaire manque.

La différence des A doit représenter la chaleur de fusion, d'où :

$$L_f/T = \Delta = R\,S_f\left[3 \log \frac{\nu_s}{\nu_l} + 1 + \frac{\Delta\varepsilon_0}{T} + R\,\Delta \log j\,(T)\right]$$

en supposant N molécules par mole à l'état solide et à l'état liquide. L'unité dans la parenthèse vient de l'entropie communautaire et ce terme peut être supérieur à 1 comme vu plus haut ; ν_s et ν doivent être assez voisins avec $\nu_s > \nu_l$ à cause des forces plus grandes dans l'état solide. On peut supposer $\Delta\varepsilon_0$ voisin de zéro. *S'il s'agit d'atomes ou d'ions atomiques*, il n'y a pas de vibrations internes, le quatrième terme est nul ; dans ce cas, on retrouve l'ordre de grandeur de l'entropie de fusion, environ 3/2 R. Pour NaCl fondu, l'expérience indique environ 6 ; cela veut dire que le nombre des particules est *double* à l'état liquide et à l'état solide. Pour les grosses molécules organiques, on trouve de grosses valeurs de ΔS_f qui sont certainement dues au dernier terme c'est-à-dire à l'apparition de degrés de liberté internes dans le liquide.

II) Les cryoscopies effectuées dans les sels hydratés fondus tels que Cl_2Ca, 6 H_2O ou SO_4Na_2, 10 H_2O indiquent (théorème de Stortenbeker) une dissociation de ces solvants. Les mesures d'absorption ultraviolette effectuées dans notre laboratoire sur l'ion Cl^- n'ont pas donné d'association marquée (voir *Thèse de Tréhin-Annales de Physique*, 1936).

III) Le nombre 9,81 est relatif à la fusion de l'hydrate HCl, 2 H_2O. Je répète que le liquide correspondant n'a pas été étudié au point de vue conductibilité. L'hypothèse qu'il s'agit de HCl et de deux molécules d'eau donne environ 9 pour l'entropie de fusion.

IV) J'ajoute aux tableaux de ma communication trois entropies de fusion calculées d'après les nombres de la littérature.

CO_3Na_2 P.F. 810° C = 1083° K d'après Le Chatelier, L_f = 85,5 cal:g., soit 9.063 cal:mole. ΔS_f = 9.063/1.083 = 8,40 cal : deg.

CO_3K_2, P.F. 909° C = 1.182° K L_f (calculé par Sackur d'après la cryoscopie) 87,4 cal/g., soit 12.060 cal:mol ΔS_f = 10,2 cal : deg. Les deux cas précédents indiquent environ trois ions par molécule. Je signale particulièrement à M. Bockris le cas suivant :

Silicate, 4 $SiO_2.K_2O$ T_f = 1.038 L_f = 35 cal:g. ou 11.690 cal : mole ΔS_f = 11,3 soit trois à quatre ions par molécule.

Je suggère que, aux méthodes proposées par M. Bockris pour l'étude des silicates fondus, il ajoute la détermination de l'entropie de fusion, la chaleur de fusion étant obtenue, soit directement, soit par la constante cryoscopique.

M. Dodero. — On peut admettre $Cl^2Ba \rightleftarrows Cl^- + Cl\,Ba^+$.

Le Gérant : M. CHATELET.

Dépôt légal : 2e trimestre 1952. — N° 5321.
Imprimerie Jacques et Demontrond, Besançon. France. — 6-1952.

VARIATION DES VITESSES DE RÉACTION A L'ÉLECTRODE AVEC LE SOLVANT

par J. O'M. BOCKRIS

I. — *Introduction.*

MENSCHUTKIN [1] effectua la première étude systématique sur l'influence du solvant sur la vitesse de réaction en solution. Dans les réactions homogènes, on sait aujourd'hui que la fréquence des collisions est souvent essentiellement la même que dans la réaction correspondante en phase gazeuse. Dans beaucoup de réactions, des redistributions internes d'énergie demandant un certain temps doivent se produire avant que la réaction soit possible, le solvant doit donc intervenir pour commander le temps de contact des réactifs. Les propriétés polaires et la pression interne du solvant influencent l'énergie de l'état final, en accord avec la polarité et la pression interne des produits. Dans la cinétique hétérogène non commandée par la diffusion, on a fait remarquer [2] l'importance des moments dipolaires et des constantes diélectriques sur la différence de potentiel interfaciale, qui influence la vitesse de réaction. Des réactions hétérogènes en chaîne peuvent être contrariées ou accélérées suivant la nature du solvant.

Dans la cinétique aux électrodes, la connaissance des effets de solvant peut permettre de formuler le mécanisme. De plus, la technique aurait besoin de renseignements au sujet du dépôt électrolytique de métaux tels que Be, Mg, Al, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W et Mn qui se déposent mal à partir des solutions aqueuses. Malgré l'étendue considérable des études sur les dépôts en solution non aqueuse, on connait peu de choses dans ce domaine, d'où la nécessité fondamentale de l'étude de la cinétique de tels dépôts. De même, il serait nécessaire de connaître l'influence du solvant sur la cinétique du dégagement d'hydrogène, souvent concomitant avec le dépôt du métal.

II. — *Résultats expérimentaux.*

Jusqu'à une date récente, il a été fait peu de chose sur l'effet du solvant dans la cinétique à l'électrode et c'est presqu'exclusivement pour le dégagement d'hydrogène. Cela tient probablement [3,4] aux grandes difficultés dues aux impuretés qui empêchent l'obtention de mesures précises. Ces difficultés sont plus grandes en solution non aqueuse ; par exemple, le solvant peut être réduit à la cathode ou il peut contenir des traces d'impureté difficiles à enlever. On a réuni dans le tableau I les résultats les plus certains, pour une comparaison avec les surfaces métalliques préparées d'une façon analogue en solution aqueuse. Seuls les résultats relatifs au dégagement d'hydrogène sur le mercure peuvent être regardés comme satisfaisants. Des détails sur les résultats cités dans le tableau ont été donnés ailleurs par BOCKRIS (*). Les résultats ont été presque tous calculés à partir des données surtension-log densité de courant ; on y trouve i_0, intensité à surtension nulle ; α, coefficient dans l'équation $b = 2{,}3 \dfrac{RT}{\alpha F}$; ΔH_0^*, chaleur d'activation au potentiel réversible ; N =, fraction molaire du solvant non aqueux présent dans les solvants mixtes. Aucune distinction n'est faite entre les mesures à 20 ou 25° C.

Sur la vitesse de dégagement de l'hydrogène en solution non aqueuse, citons encore d'autres travaux. HICKLING et SALT [6] ont déterminé la surtension en fonction de la densité sur des cathodes de Hg, Pb, Sn, W et Pt dans des solutions de HCl dans l'éthanol, le glycol et le cyclohexanol. Dans plusieurs de ces systèmes, il se trouve que la surtension est plus grande que dans l'eau. Quand une comparaison directe est possible, les résultats de HICKLING et SALT ne concordent pas avec ceux d'autres chercheurs [10]. Il est possible que l'augmentation observée tienne en partie à la dissolution des colles utilisées pour fixer les eléctrodes métalliques dans leur support de verre. BOCKRIS [16] a mesuré la surtension

(*) Le choix des données du tableau I a été fait d'après la pureté de la solution utilisée et dans les cas apparemment satisfaisants, les valeurs de i_0 ont été indiquées aussi précisément que les expériences le permettent. Pour les solutions moins bien purifiées, l'ordre de grandeur est respecté ; on a tenu compte dans ces derniers cas du fait que les valeurs de α très inférieures à 0,45 n'ont été observées jusqu'ici que dans des solutions où l'empoisonnement semble probable.

d'hydrogène aux fortes densités sur des cathodes de Pb, Cu et Ni dans des mélanges d'eau avec les alcools méthylique et éthylique, le glycol, l'acide acétique et le dioxane. Sur les cathodes de Cu et Pb, la surtension est abaissée en solution non aqueuse ; elle montre des maxima et minima pour certaines compositions ; sur Ni, les changements sont plus faibles. Des résultats analogues dus à BOCKRIS et IGNATOWICZ [20] ont trait à Cu et Sn dans des mélanges d'eau avec CH_4O, C_2H_6O, dioxane. WETTERHOLM [23] a décrit l'effet d'additions de C_3H_6O, CH_3CHO, $CH_3.COOH$ sur la surtension ; l'explication est difficile ici à cause d'une réduction de l'addition à la cathode.

Parmi les trois réactions principales qui déterminent la vitesse en solutions acides, seule celle de décharge du proton a fait l'objet d'un traitement théorique [29,30]. On sait de plus [28] que cette réaction est celle qui détermine la vitesse pour le dégagement d'hydrogène sur le mercure et probablement pour les métaux à forte surtension, c'est-à-dire ceux pour lesquels la chaleur d'adsorption de l'hydrogène est comparativement faible. On peut donc essayer de calculer l'ordre de grandeur de l'effet de solvant sur la base de la théorie de décharge du proton. A des courants considérablement plus grands que i_0, la vitesse de dégagement de l'hydrogène sous la tension e est donnée par [2] :

$$(1) \qquad i = K \frac{F}{N} \frac{kT}{h} (a_{H^+})_B \chi \, exp \left(\frac{\zeta F}{RT} \right) exp\,(-\Delta G_0^*) \; exp \left[-\alpha (e - \zeta) F/_{RT} \right]$$

III. — *Discussion.*

Pour la discussion théorique de l'effet du solvant, il est nécessaire de définir un état de référence pour lequel on fera les comparaisons. Le plus logique serait celui pour lequel le potentiel de GALVANI électrode-solution serait nul ; des difficultés intrinsèques existent pour la détermination de ce potentiel. On peut aussi penser à la vitesse à l'interface non chargée ; de même, les potentiels du maximum électrocapillaire sont mal connus. Il s'ensuit que le potentiel pratiquement le meilleur pour les comparaisons est le potentiel réversible, d'où la comparaison des i_0, courants d'échange.

Le tableau I montre que $i_{0\,(ROH)}$ est 10 à 100 fois plus grand que $i_{0\,(H_2O)}$ sur Hg, Cu et Ni, tandis

K est un coefficient de transmission ; k, T, h ont leur signification habituelle ; $(a_{H^+})_B$ est l'activité des ions H dans l'intérieur de la solution ; χ est l'épaisseur de la région contenant les ions à l'interface, à peu près le double de l'épaisseur de la double couche ; ζ le potentiel dans la couche d'ions attachée à l'électrode ; $\Delta G_0^* = G_0 x^* - G_{0\,1}$ où G^* est l'énergie libre standard d'une mole de complexe activé par cm² d'électrode, G_1 est celle de l'état initial, soit un ion g $(H_3O)^+$ par litre ; α est une fonction des pentes relatives des courbes énergie potentielle-distance pour les états initial et final (état final 1 at g H par cm² de la surface d'électrode) ; e, différence des potentiels internes de l'électrode et de la solution. On peut récrire (1) d'une façon plus commode pour le présent objet, soit :

$$(2) \qquad i = G (a_{H^+})_B \chi \, exp \left[- \frac{\Delta H_0^*}{RT} + \frac{\Delta S_0^*}{R} - (1 - \alpha) \frac{\zeta F}{RT} - \alpha \frac{eF}{RT} \right]$$

que α ne montre pas de variation systématique ; sur W et Ta, le rapport est 10^5 et α est nettement plus grand dans le solvant non aqueux. Les résultats sur Sn, Bi et Au sont plus mal définis ; i_0 apparaît un peu plus grand en solution non aqueuse et α aussi,

où $G = K \dfrac{F}{N} \dfrac{kT}{h}$; K est supposé invariant avec le solvant. On peut supposer aussi que α ne change pas d'une façon appréciable avec le solvant, ce qui semble correct pour Hg, Ni et Cu. Pour i_0, (2) donne :

$$(3) \qquad i_0 = G (a_{H^+})_B \chi \, exp \left[-(1-\alpha) \frac{\zeta F}{RT} - \frac{\Delta H_{0*}}{RT} + \frac{\Delta S_0^*}{RT} - \alpha \frac{e_r F}{RT} \right]$$

excepté pour Au. Des groupes de cathodes à peu près semblables ont été décrites par BOCKRIS et PARSONS [21] qui ont discuté l'effet du solvant en fonction de la surtension à vitesse constante de dégagement. Une corrélation [26] entre ces groupes et ceux qu'on obtient avec les diagrammes fonction de travail-log $i_{0\,(H_2O)}$ a été proposée.

où e_r est la valeur de e correspondant à $\eta = 0$.

Dans HCl aqueux, 0,1 N à 25° C, $\gamma \pm = 0{,}943$ [31] et dans HCl 0,1155 N (méthanol), $\gamma \pm = 0{,}423$ [32], de sorte que $(a_{H^+})_B\,(H_2O) \cong 0{,}09$; $(a_{H^+})_B\,(CH_4O) \cong 0{,}04$. $\chi_{H_2O} = 2{,}76.10^{-8}$ cm et $\chi_{CH_4O} \cong 3{,}6.10^{-8}$ cm. Aucune preuve exacte n'existe de la variation de ζ

TABLEAU I

Paramètres du dégagement d'hydrogène dans les solutions non aqueuses

Métal	Soln. Aq.	i_0 amps/cm²	α	ΔH_0^* (k./cals)	Réf.	Solution non-aq.	i_0 amps/cm²	α	ΔH_0^* (k./cal)	Réf.
Hg	0,1 N HCl	5-9 10^{-13}	0,48 0,50	21-22	6, 7, 8	0,1 N HCl MeOH, N = 1	2.10^{-12}	0,56	20	9
						0,1 N HCl MeOH, N = 0,95.	4.10^{-13}	0,59		7
						0,1 N HCl MeOH, N = 0,83.	4.10^{-13}	0,57		7
						0,1 N HCl MeOH N = 0,56.	9.10^{-14}	0,60		7
						0,1 N HCl MeOH, N = 0,36.	1.10^{-13}	0,59	23	7
						0,1 N HCl MeOH, N = 0,06.	4.10^{-13}	0,53		7
						0,01-0,5 N HCl, EtOH, N = 1.	2.10^{-11}	0,5		10
	5 N H_2SO_4	9. 10^{-13}	0,5		6	2-4,5 N H_2SO_4	6.10^{-12}	0,46		11
Ni	0,01 N HCl	2-4 10^{-7}	0,63 0,64	10	12,13	0,01 N HCl MeOH	9.10^{-6}	0,50		14
	0,1 N HCl	7-9 10^{-7}	0,56 0,63	7	12,13	0,1 N NH_4Cl NH_3	6.10^{-9} à — 50° C.	0,49	7	15
	1.0 N HCl	4. 10^{-6}	0,53	16	13	1,0 N HCl glycol	10^{-5}	0,53		16
						1,0 N HCl HCOOH	10^{-7}	0,42		16
Cu	0,1 N HCl	2. 10^{-7}	0,50	10	17,	1 N HCl in glycol	10^{-7}	0,53		16
						1 N HCl HCOOH	10^{-10}	0,65		16
	1 N HCl	4. 10^{-7}	0,50		16	1.0 N HCl Et_2O	10^{-6}	0,58		16
Sn	1 N HCl	10^{-8} à 10^{-10}	0,4 0,45		18, 19 20.	1 N HCl EtOH	10^{-10}	0,6		20
Bi	1 N HCl	10^{-7} à 10^{-8}	0,4 0,6		18, 21	1 N HCl MeOH	10^{-8}	1		21
W	1 N HCl	10^{-6} à 10^{-7}	0,6 1,5		18,19 21.	1 N HCl MeOH	10^{-11}	1,5		21
Au	1 N HCl	10^{-5} à 10^{-8}	0,7 1,3		18, 21	1 N HCl MeOH	10^{-6}	1		21
Ta	1 N HCl	10^{-5}	0,7		21	1 N HCl MeOH	10^{-10}	1		21

avec le solvant ; mais Imai a déterminé des valeurs de potentiels électrocinétiques à l'interface silice frittée-solvant ; leur variation quand on passe de H_2O à CH_4O est à peu près le $\Delta \zeta$ dans (3). On passerait ainsi de — 0,045 volt dans l'eau à — 0,079 v. dans MeOH.

$\Delta S_0^* = S_0^* - S_{01}$ où S_{01} est l'entropie de l'état initial [1 mole $(H_3O)^+$ ou $(CH_3.OH_2)^+$ par litre]. S_0^* peut être calculé sachant que la différence d'entropie entre l'état final et l'état activé est due à la perte de deux degrés de liberté de translation de H sur la surface, indépendante du solvant en première approximation. Des mesures d'entropie de $(H_3O)^+$ existent, mais pas de $(CH_3.OH_2)^+$. D'après les mesures de Latimer et Slausky [33], la chaleur de dissolution par mole de $H^+ + Cl^-$ est plus négative de 23 unités dans CH_4O que dans l'eau. On admettra, comme ces auteurs, que c'est dû uniquement à Cl^- ; si c'est incorrect, la vitesse calculée sera un peu faible.

Le terme le plus important à calculer est ΔH^{o*}. On a montré [34] que cette valeur peut être obtenue à partir d'un diagramme d'énergie potentielle dans lequel l'énergie de l'état initial de la réaction (proton solvaté dans la double couche) dépend de $I - \Phi - L$: I, énergie d'ionisation de H ; Φ, travail de sortie du métal ; L, énergie d'interaction entre le proton et sa couche d'hydratation, chaleur de solvatation au minimum de la courbe d'énergie potentielle (*). I et Φ peuvent être supposés indépendants du solvant ; l'énergie potentielle de l'état initial peut s'écrire $C_2 - L$. Celle de l'état final peut s'écrire $D + R + A$: D, énergie potentielle d'un atome H libre par rapport à celle d'une molécule H_2 ; R, potentiel d'interaction de H avec les molécules de solvant qui l'entourent ; A, potentiel d'interaction de H avec le métal. D ne dépend pas du solvant ; R en dépend peu [21]. L'énergie de l'état final peut s'écrire $C_3 + A$. Il suffit alors d'étudier la variation de L et A avec le solvant ; cela revient à admettre que α, inclinaison relative des deux courbes, ne dépend pas du solvant, ce qui est correct pour Hg, Cu et Ni. La théorie [32] reliant le changement du potentiel d'électrode à l'énergie d'activation de la réaction de décharge donne :

$$\Delta H_0^* = C_4 + \alpha\ (A - L) \qquad (4)$$

La chaleur de solvatation du proton dans l'eau peut être évaluée à — 270 cal K : ion *g*. D'après Eley et Pepper [36], celle de Cl^- dans le méthanol est — 79 cal K : ion *g*. Slausky [37] indique pour la dissolution de HCl dans MeOH une valeur qui permet le calcul de la chaleur de solvatation du proton dans MeOH : — 257 cal K. La chaleur d'adsorption de H sur Hg est à peu près — 57 cal K : atome *g*. On connait mal la valeur pour une surface couverte de méthanol ; on admettra que la différence des chaleurs d'adsorption de H dans les deux solvants est égale à celle des deux solvants et, comme celle-ci n'est pas connue, que cette différence est la même que sur le charbon activé, soit 13,1 — 0,7 ≃ 4 cal K ; A serait ainsi de 4 cal K moins négative sur Hg dans CH_4O que dans H_2O.

Enfin, on sait [39] que le potentiel de l'électrode réversible à hydrogène est à peu près 0,1 v plus négatif dans MeOH que dans H_2O (maximum électrocapillaire). Voir [40] pour l'assimilation du maximum et du potentiel réversible. De (3) et (4) et des valeurs discutées, on tire alors :

$$(i_0)_{H_2O} = G(0{,}09)\,2{,}76\ exp\left[-\frac{C_4 + 0{,}5(-57.000 + 270.000)}{RT} + \frac{\Delta S_0}{R} - 0{,}5\ (-0{,}045)\frac{F}{RT} - 0{,}5\ (\Delta \Phi_r)_{H_2O}\frac{F}{RT}\right]$$

$$(i_0)_{CH_4O} = G\ (0{,}043)\ 3{,}6\ exp\left[-\frac{C_4 + 0{,}5(-53.000 + 257.000)}{RT} + \frac{\Delta S_0^*}{R} - 0{,}5\ (-0{,}079)\frac{F}{RT} - 0{,}5\ (\Delta \Phi_{rH_2O} - 0{,}1)\right]$$

D'où $\dfrac{(i_0)_{H_2O}}{(i^0)\,MeOH} = 0{,}9.10^{-2}$. Valeur qui concorde bien avec la valeur expérimentale pour le premier groupe de cathodes.

Pour le deuxième groupe (Sn, Bi, Au), α n'est plus le même dans les deux solvants ; il faudrait un calcul plus complet, impossible à l'heure actuelle à cause du manque de données comme la chaleur d'adsorption de l'hydrogène, etc. Dans le troisième groupe, le changement de α en solution méthanolique

(*) Voir Conway [35] pour une extension de ces calculs à la réaction $H_3O + MH + e \rightarrow H_2$.

indique un changement probable du mécanisme de décharge. La théorie ci-dessus ne peut s'appliquer aux solvants différents de CH_4O, par exemple l'éther, à cause de l'absence de renseignements sur la chaleur de solvatation du proton.

Dans le travail de BOCKRIS et PARSONS (7), une anomalie intéressante est la cassure dans la courbe de TAFEL pour CH_4O et les fortes surtensions, cassure qui semble indiquer la présence d'impuretés actives électrocapillairement. DEVANATHAN (41) a montré récemment que l'ion Cl^- est adsorbé spécifiquement dans la région 700-600 mv pour les systèmes HCl-MeOH ; une telle absorption n'a pas lieu pour Cl^- dans le méthanol dans la région cathodique, de sorte que la cassure en question est une propriété intrinsèque du système.

L'étude de l'effet de solvant dans la cinétique aux électrodes ne semble pas une bonne méthode pour déterminer le mécanisme de la réaction, celui-ci pouvant changer en solution non aqueuse et une théorie étant nécessaire pour relier les faits observés au mécanisme. Dans certains cas spéciaux, l'effet de solvant permet de préjuger le mécanisme. Les (i_0) sur Hg et Cu sont peu différents dans l'eau et l'éther, ce qui met hors de doute qu'il ne s'agit pas de transfert prototropique à partir des molécules de solvant (42). Une étude plus poussée des effets de solvant sera toutefois nécessaire à la fois pour préciser nos modèles de réaction à l'électrode et pour comprendre les divers effets empiriques concernant le dépôt de métal en solution non aqueuse. Les mesures précises sur des solutions pures seront toujours nécessaires et en même temps il faudra des données sur les chaleurs de solvatation en solution non aqueuse, sur les chaleurs d'adsorption de H et des molécules de solvant avec diverses électrodes, sur le champ de forces répulsives entre H et les molécules de solvant en particulier pour les solvants autres que l'eau, enfin sur les propriétés des interfaces solides métal-solution.

Imperial College of Science
London.

RÉFÉRENCES

(1) MENSCHUTKIN. — *Z. physikal. Chem.*, 1887, **1**, 629.
(2) PASSAREWSKY et GLUCKNER. — *Acta Physicochim.*, 1937, **6**, 575.
(3) BOCKRIS. — *Chem. Rev.*, 1948, **43**, 525.
(4) AZZAM, BOCKRIS, CONWAY et ROSENBERG. — *Trans. Faraday Soc.*, 1950, **46**, 918.
(5) BOCKRIS et CHAPTER. — *Electrochemical Constants*, Washington, 1952.
(6) JOFA, cité par FRUMKIN. — *Acta Physicochim.*, 1943, **18**, 23 ; *J. Phys. Chem. Russ.*, 1945, **19**, 117.
(7) BOCKRIS et PARSONS. — *Trans. Faraday Soc.*, 1949, **45**, 916.
(8) POST et HISKEY. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 161
(9) BOCKRIS, PARSONS et ROSENBERG. — *Trans. Faraday Soc.*, 1951, 47, 766.
(10) LEVINA et SILBERFARB. — *Acta Physicochim.*, 1936, **4**, 275.
(11) NOVOSELSKI. — *J. Phys. Chem. U.S.S.R.*, 1938, **11**, 369.
(12) KOLOTYRKIN et FRUMKIN. — *Compt. rend. Acad. Sci. U.R.S.S.*, 1941, **33**, 445.
(13) BOCKRIS et POTTER. — *J. Chem. Phys.*, March, 1952.
(14) LEGRAN et LEVINA. — *Acta Physicochim.*, 1940, **12**, 243.
(15) PLESKOV. — *Acta Physicochim.*, 1939, **11**, 305.
(16) BOCKRIS. — *Faraday Disc.*, 1947, **1**, 95.
(17) BOCKRIS et PENTLAND. — *Trans. Faraday Soc.*, 1952.
(18) HICKLING et SALT. — *Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 1226.
(19) PECHERSKAYA et STENDER. — *J. Applied Chem. Russ.*, 1946, **19** (12), 1303.
(20) BOCKRIS et IGNATOWICZ. — *Trans. Faraday Soc.*, 1949, **44**, 519.
(21) BOCKRIS et PARSONS. — *Trans. Faraday Soc.*, 1948, **44**, 860.
(22) HICKLING et SALT. — *Trans. Faraday Soc.*, 1941, **37**, 224
(23) WETTERHOLM. — *Trans. Faraday Soc.*, 1950, **46**, 861.
(24) BOCKRIS. — *Faraday Soc. Disc.*, 1947, **1**, 229.
(25) PHILBERT. — *J. Chimie Physique*, 1943, **40**, 157.
(26) PARSONS. — *Thesis*, London, 1948, p. 237.
(27) BOCKRIS. — *Nature*, 1947, **159**, 539 ;
BOCKRIS et AZZAM. — *Experientia*, 1948, **4**, 220.
(28) BOCKRIS et POTTER. — *Trans. Electrochem. Soc.*, 1952, April.
(29) BOCKRIS. — Chapitre VII dans *Electrical Phenomena at Interfaces*, London, 1951.
(30) PARSONS et BOCKRIS. — *Trans. Faraday Soc.*, 1951, **47**, 914.
(31) HARNED et EHLEN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 2179.
(32) NONHEBEL et HARTLEY. — *Phil. Mag.*, 1923, **50**, 298, 729.
(33) LATIMER et SLAUSKY. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 2019.
(34) PARSONS et BOCKRIS. — *Trans. Faraday Soc.*, 1951, **47**, 914.
(35) CONWAY. — *Thesis*, London, 1949, pp. 260-320.
(36) ELEY et PEPPER. — *Trans. Faraday Soc.*, 1941, **37**, 581.
(37) SLAUSKY. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 2436.
(38) LAMB et COOLIDGE. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1920, **42**, 1146.
(39) SEE. — Réf. 49, dans *Sep.* 2.
(40) KORTUM et BOCKRIS. — *Testbook of Electrochemistry*, 1951, **11**, 360.
(41) DEVANATHAN. — *Thesis*, London, 1951, p. 48.
(42) EYRING, GLASSTONE et LAIDLER. — *J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 1053.

DISCUSSION

M. Haïssinsky. — Il me semble peu justifié d'admettre que R, potentiel d'interaction de H avec le solvant, est indépendant de la nature de celui-ci. Même remarque pour le coefficient de transmission K. D'après les travaux bien connus de l'école de Frumkin, je ne crois pas non plus qu'on puisse assimiler le maximum de la courbe électrocapillaire au potentiel réversible.

D'autre part, les fluctuations expérimentales des rapports $\frac{i_0(H_2O)}{i_0(MeOH)}$ sont trop importantes pour qu'on puisse en conclure sur la vérification de la théorie pour le groupe Hg, Cu, Ni.

Enfin, il est étonnant que ce dernier métal se trouve dans le même groupe que Hg et Cu. étant donné que son comportement électrochimique général est très différent (voir par exemple la classification de Piontelli des métaux « normaux » et « inertes »).

M. Bockris. — Le coefficient $\alpha = 2{,}303 \frac{RT}{bF}$, où $b = \frac{\partial \eta}{\partial \ln i}$ pour $\eta > 30$ mV, doit probablement dépendre du solvant, comme M. Haïssinsky le pense. Cependant, ce changement doit être faible ($< 0{,}02$) dans le cas que nous considérons (changement du solvant eau aux solvants MeOH et EtOH) *parce que l'expérience montre qu'il en est ainsi* (voir la table dans mon papier). Il n'y a sûrement pas de meilleure raison de croire α constant quand on change de solvant.

Pour ce qui est du fait que Hg, Cu, Ni se trouveraient dans des groupes différents de métaux d'après la classification de Piontelli, je ne pense pas que cette classification soit déterminante pour la cinétique du dégagement de l'hydrogène sur les métaux. Ce dégagement est nettement quelque chose de différent des processus impliquant des « états passifs », etc., comme ceux que considère Piontelli.

Comme dans le cas de α, M. Haïssinsky a tout à fait raison quand il dit qu'il doit y avoir des changements dans les fonctions R (énergie d'interaction entre les atomes H et les molécules de solvant) et A (chaleur d'adsorption de H sur la surface de l'électrode) quand on change de solvant. Malheureusement, il n'y a pas de preuve expérimentale que l'effet doit être négligeable dans ces cas. Nous devons, par conséquent, faire de notre mieux avec une théorie approximative en pensant que, si le résultat final est correct, nos approximations sont sinon démontrées, du moins possibles. Dans le cas de R, le type de calcul utilisé est décrit dans mon papier avec Parsons sur le calcul de l'énergie d'activation pour la décharge des protons (1951). Ces calculs montrent un changement inférieur à 1 Kcal. pour R quand on passe de $H\text{-}H_2O$ à $H\text{-}CH_3OH$. Ceci est moins satisfaisant qu'il ne semble, car les calculs ont seulement pu être faits en considérant que l'eau agit comme une molécule de gaz rare, tant qu'il est question de la composante répulsive de l'interaction. Dans le cas de R, je ne crois pas que l'effet du support métallique soit important pour influencer la *différence* entre les chaleurs d'adsorption de l'eau et du méthanol, tant que l'adsorption conserve le même caractère physique dans les cas considérés. Cela a été vérifié pour l'adsorption de l'eau par J. T. Law (*Thèse*, London, 1951).

M. Audubert. — Aux remarques que vient de faire M. Haïssinsky avec qui d'ailleurs je suis d'accord, j'ajouterai les observations suivantes : étant donné les fortes surtensions considérées la correction de diffusion devrait être prise en considération ; en outre, comme les coefficients de transfert (pentes des courbes énergie potentielle distance) varient avec η et ne peuvent être considérées comme constantes que dans un certain domaine, il serait étonnant que le solvant n'intervienne pas... Enfin, je voudrais signaler qu'en négligeant le processus d'ionisation, M. Bockris devrait tenir compte dans sa formule non de $(\alpha + \eta)$, mais de α seulement comme j'ai cru le comprendre.

M. Bockris. — Je pense que M. Audubert s'est mépris au sujet des calculs de mon papier ; il s'agit du dégagement de l'hydrogène à des surtensions notables, au moins 30 mV. A ces potentiels, la vitesse de la réaction $H_2 \rightarrow 2(H^+ + e)$ est complètement négligeable et l'équation de la vitesse contenant une seule exponentielle est correcte. En ce qui concerne l'effet de la diffusion, les faits expérimentaux ont été pris dans des travaux où l'on avait pris soin de rendre la vitesse de diffusion beaucoup plus grande que celle de décharge de l'hydrogène. La condition utilisée a été $i > i_2$ (i, courant produisant le dépôt ; i_2, courant limite pour la diffusion de l'hydrogène vers la cathode). De cette façon, la cinétique doit être entièrement commandée par une réaction qui se produit *après* que les ions sont arrivés à la cathode, réaction pour laquelle j'ai pris la décharge.

M. Darmois. — I. Dans la formule (3) de M. Bockris, la concentration (activité) $(a_{H^+})_B$ figure expressément dans l'expression de i_0, or, i_0 *ne dépend pas du pH* ; toute formule qui montre une variation avec ce pH doit être revue.

II. M. Bockris croit que l'expression $\exp\text{-}(1-\alpha)\frac{\xi F}{RT}$ doit rétablir l'accord. Cette expression donne $\frac{+\alpha \xi F}{RT}$; *même si on admet* $\xi = \xi_0 + \frac{RT}{F}\log(a_{H^+})_B$, cela donnerait finalement $i_0 = K(a_{H^+})_B^2$

REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PHÉNOMÈNES D'ÉLECTROLYSE AQUEUSE

par Pierre JOLIBOIS

J'ai montré autrefois [1] que dans les solutions aqueuses, les acides forts et les bases fortes quittent au cours de l'électrolyse les pôles qui leur sont contraires par couches parallèles. Il en résulte une discontinuité entre de l'eau pure et de la solution de même concentration que la concentration primitive dans le voisinage direct de l'électrode qui repousse la solution. Cette discontinuité est matérialisée par une surface plane dans le cas d'un tube étroit. La surface ainsi définie s'éloigne de l'électrode avec la vitesse propre de l'ion repoussé par l'électrode ; c'est-à-dire qu'elle dépend de la nature de l'ion et du champ électrique à l'intérieur de la solution. Cette propriété a été utilisée par nous pour mesurer par voie électrométrique la vitesse des ions [2].

Naturellement, il faut utiliser pour réaliser ces expériences d'assez fortes tensions, étant donné la faible conductibilité de la couche d'eau qui vient se substituer à la solution d'électrolyte. Ceci appelle tout de suite plusieurs remarques :

1°) Dès les premiers instants de l'électrolyse, l'électrode repoussante ne plonge plus dans la solution mais dans l'eau pure. Nous avons considéré ce fait comme une conséquence directe de la solvatation des ions et nous en avons donné une démonstration très simple [3].

2°) Vue sous cet angle, une électrolyse en milieu non agité d'un acide ou d'une base se ramène à deux phénomènes que l'on peut séparer géométriquement : une décomposition de l'eau pure, un transport d'acide ou de base.

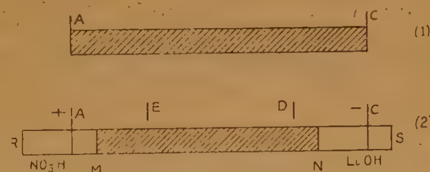
3°) Dans des tubes en U à branches verticales, le phénomène est facile à mettre en évidence car l'eau qui se forme vers l'électrode repoussante est moins dense que la solution et légèrement plus chaude à cause de sa résistance plus grande au passage du courant. Ce classement par densité est une condition très favorable à la stabilité de la surface de discontinuité entre l'eau et l'électrolyte.

Toutes ces expériences doivent être faites en évitant le plus possible dans tout l'appareil la diffusion par agitation thermique ou hydrodynamique, ce que permet ce classement par densité. Il faut prendre plus de précautions encore que dans les expériences de Hittorf sur la mobilité des ions. Dans ce dernier cas, on n'a, en effet, qu'à se préoccuper de l'indépendance hydrodynamique des vases anodiques et cathodiques. Il suffit alors d'empêcher la diffusion d'un vase à l'autre.

Dans sa thèse [4], mon élève Clérin a généralisé ces études et a mis en évidence des surfaces de séparations analogues dans le cas d'électrolyses de sels. C'est ainsi qu'il a pu mesurer directement des vitesses d'ions comme l'ion acétique que l'on ne connaissait que par des déterminations indirectes fondées sur la loi de Kohlrausch. Prenons par exemple dans la branche anodique d'un tube en U une solution étendue d'acétate de sodium. Sous l'influence du courant, une surface séparant l'acide acétique de l'acétate de sodium s'éloigne de l'anode avec la vitesse de l'ion sodium imposée par la valeur du champ électrique dans la couche d'acétate de sodium.

Il est à remarquer que de l'acide acétique vient se concentrer à l'anode et que dans le cas où la cathode est éloignée de l'anode, la concentration de la couche d'acétate de sodium reste constante ; pendant le temps assez long où l'accumulation de la soude à la cathode et l'accumulation d'acide acétique à l'anode ne viennent pas par gravité souiller la couche d'acétate de sodium, le phénomène décrit permet les mesures précises de la vitesse de la surface de séparation.

Nous avons pensé que l'on peut par un graphique représenter d'une manière parlante l'état d'avancement d'une électrolyse en fonction du temps.



Soit un rectangle A C (fig. 1), dont la hauteur est proportionnelle à la section du tube d'expérience.

Au début de l'expérience avant le passage du courant, il est rempli d'une solution de nitrate de lithium dont les ions ont une vitesse sensiblement dans le rapport 1/2 : A 18° cm/s/volts U(Li) = 35 10^{-5} $V(NO_3)$ = 64.10^{-5}. Les électrodes sont représentées par les extrémités A et C du rectangle.

Au bout d'un certain temps très facilement accessible au calcul par la connaissance de l'intensité constante imposée et de la concentration de la solution initiale, l'électrolyse a progressé. En A, s'est concentrée une quantité d'acide nitrique RA ; en B, une quantité de lithine SC. La surface N ayant progressé vers l'anode avec une vitesse égale à celle de l'ion NO_3, la surface M se dirige vers la cathode avec la vitesse de l'ion Li.

La figure ainsi construite met en évidence les propriétés de l'électrolyse schématique que l'on peut réaliser en milieu strictement calme, non troublé par les diffusions gravimétriques et thermiques. On peut y lire un certain nombre de grandeurs.

Les rectangles égaux M R et N S représentent les quantités d'acide et d'alcalis mises en liberté par le passage du courant. Ils sont proportionnels au nombre de coulombs passés dans le liquide. Les petits rectangles inégaux A R et C S représentent la quantité d'acide et de base accumulée aux électrodes. On peut recueillir cette quantité dans de petits tubes auxiliaires comme nous l'avons réalisé expérimentalement dans divers dispositifs ([5]).

Si on reprend le dispositif classique de Hittorf destiné à mesurer la vitesse des ions par une analyse chimique, on dispose de deux vases anodiques et cathodiques réunis par un intermédiaire représenté ici par la tranche E D où la composition de l'électrolyte doit rester constante pendant la durée de l'électrolyse. On voit immédiatement que CN qui représente la perte en ion nitrique dans le vase cathodique est le double de AM qui représente la perte en ion lithium dans le vase anodique d'où il suit que la vitesse de l'un est moitié de celle de l'autre.

Un fait également auquel il convient d'attacher de l'importance et que la figure, d'accord avec l'expérience, montre bien, est le suivant : la réaction chimique d'électrolyse est la séparation du nitrate de lithium en lithine et acide nitrique, d'une part, d'autre part le dégagement d'hydrogène en C et d'oxygène en A. La seconde se passe aux électrodes ; la première a lieu dans un milieu hydrodynamiquement calme sur les surfaces de séparation M et N et non aux électrodes comme on le pense généralement.

C'est une des raisons principales pour lesquelles il y a lieu de considérer comme le phénomène primaire de l'électrolyse le schéma ainsi décrit et de considérer comme un simple résultat de réaction chimique secondaire le dépôt d'un métal par le courant. Dans ce cas, il y a réduction par l'hydrogène naissant de la base mise en liberté.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) *C. R.*, 212, p. 858.
(2) *C. R.*, 213, p. 993.
(3) Soc. philomathique, 1943 (984).
(4) Jacques Clérin. — *Thèse*, Paris, 1945.
(5) *C. R.*, 225, p. 1227 ; *C. R.*, 230, p. 888.

DISCUSSION

M. Valensi. — Pour conclure après cette très intéressante analyse des divers phénomènes qui interviennent d'une part, dans la méthode de Hittorf et, d'autre part, dans la méthode de la frontière mobile, c'est-à-dire, outre la vitesse acquise dans le champ créé, tantôt la dilution au voisinage de chaque électrode par les molécules d'eau charriées et abandonnées, tantôt le refoulement d'hydrostatique impliqué par de telles variations de valence, je voudrais en définitive être éclairci sur la signification exacte des nombres trouvés, et rendus concordants entre les deux méthodes grâce à des corrections appropriées En un mot, ces valeurs expérimentales représentent-elles les vitesses réelles des ions sous un champ unité, ou des vitesses apparentes, intégrant une part, encore non chiffrable puisque l'on ne connaît pas le degré exact d'hydratation de chaque ion, de vitesse d'ensemble de nature hydrodynamique ? C'est cette seconde opinion à laquelle s'était rallié G. N. Lewis.

LA DIFFUSION MOLÉCULAIRE DE LA LUMIÈRE DANS LES SOLUTIONS ÉTENDUES D'ÉLECTROLYTES FORTS (IONS ISOTROPES)

par A. ROUSSET, R. LOCHET et Mlle M. POUCHAT.
(Laboratoire de physique générale de la Faculté des Sciences de Bordeaux).

I. *Introduction.*

La théorie thermodynamique de la diffusion de la lumière par les mélanges binaires, comme celle de la diffusion par un fluide pur a été publiée en 1910, par A. EINSTEIN (1). La constante de Lord RAYLEIGH d'un mélange binaire de molécules optiquement isotropes est la somme de deux termes : à la diffusion due aux fluctuations de concentration s'ajoute la diffusion due aux fluctuations de densité d'un liquide pur qui aurait la même compressibilité, le même indice et la même densité que le mélange. RAMAN et RAMANATHAN (2) ont complété la formule d'EINSTEIN dans le cas où les molécules du liquide sont optiquement anisotropes : il faut ajouter la diffusion due aux fluctuations d'orientation.

Si on se limite à l'étude des *solutions étendues d'ions isotropes*, l'accroissement de la constante de Lord RAYLEIGH quand on passe du solvant pur à la solution est dû uniquement aux fluctuations de concentration du soluté et DEBYE (3) a montré qu'on pouvait en déduire la masse moléculaire de ce soluté. Sa formule a trouvé un vaste champ d'application dans le cas des solutions de macromolécules où, même aux faibles concentrations, l'intensité de la lumière diffusée, beaucoup plus grande que pour le solvant pur, est facile à mesurer.

Dans les solutions d'électrolytes la constante de Lord RAYLEIGH n'augmente que lentement avec la concentration et une vérification expérimentale de la formule en ce qui concerne la diffusion due aux fluctuations de concentration ne peut être précise que sur des solutions relativement concentrées, molaires par exemple. EINSTEIN a relié le carré moyen des fluctuations de concentration à la variation, avec le titre, de la fugacité de l'un des composants. Comme on trouve plus facilement dans les tables de constantes le coefficient moyen d'activité $\gamma\pm$ de l'électrolyte, nous avons introduit dans le calcul de l'intensité diffusée par les fluctuations de concentration, la variation de $\gamma\pm$ avec la molarité m.

II. *Calcul de l'intensité de la diffusion due aux fluctuations de concentration.*

Dans toute théorie thermodynamique on partage le fluide en volumes élémentaires ΔV dont les dimensions sont faibles devant la longueur d'onde de la lumière, mais renfermant un grand nombre de molécules pour qu'on puisse utiliser les résultats de la mécanique statistique. Si dans le volume élémentaire ΔV, la constante diélectrique passe de la valeur moyenne ε, mesurée sur un grand volume, à la valeur $\varepsilon + \delta\varepsilon$, la constante de Lord RAYLEIGH pour un angle de diffusion de 90° et pour une excitation en lumière naturelle est proportionnelle au carré moyen $\overline{(\delta\varepsilon)^2}$ des fluctuations de concentration et au volume ΔV.

$$R_c = \frac{\pi^2}{2\lambda^4}\overline{(\delta\varepsilon)^2}\,\Delta V \tag{1}$$

Envisageons ici les seules fluctuations de ε provoquées par une variation spontanée dans le volume ΔV de la composition du mélange binaire.

Soit n le nombre moyen de moles du soluté dans le volume ΔV ; si ce nombre passe de n à $+ \delta n$ n il en résulte une variation $\delta\varepsilon$ de la constante diélectrique et une variation δF de l'énergie libre totale de ce volume. Comme la probabilité d'un écart δn diminue rapidement quand δn augmente, on peut ne considérer que de faibles écarts à la valeur moyenne et limiter le développement de δF aux termes du second ordre en δn, le terme du premier ordre étant nul puisqu'à température et volume constants, la solution est en équilibre.

$$\delta F = \frac{1}{2}\frac{\partial^2 F}{\partial n^2}(\delta n)^2.$$

En écrivant que la valeur moyenne de δF est égale à kT nous en tirons la valeur moyenne $\overline{(\delta n)^2}$ du carré de l'écart

$$\overline{(\delta n)^2} = kT\Big/\frac{\partial^2 F}{\partial n^2}$$

On sait que l'énergie libre molaire partielle $\overline{F}_2$ du soluté est liée à F et à n par la relation :

$$\frac{\partial F}{\partial n} = \overline{F}_2 = RT \ln a_2 + \overline{F}_2$$

où a_2 est l'activité du composant « 2 », ici de l'électrolyte.

On en tire :

$$\frac{\partial^2 F}{\partial n^2} = RT \frac{d(\ln a_2)}{dn}$$

Si on introduit l'écart moyen $(\overline{\delta n})^2$ dans la formule (1) il vient pour R :

$$R_c = \frac{\pi^2}{2\lambda^4}\left(\frac{\delta\varepsilon}{\delta n}\right)^2 \overline{(\delta n)^2}\,\Delta V = \frac{\pi^2}{2\lambda^4 N}\left(\frac{\delta\varepsilon}{\delta n}\right)^2 \frac{1}{\dfrac{d(\ln a_2)}{dn}}$$

Le quotient $\frac{\delta\varepsilon}{\delta n}$ de l'écart *local* de la constante diélectrique par la fluctuation *locale* de n est différent de la dérivée partielle $\frac{\delta\varepsilon}{\delta n}$ qu'on pourrait déduire de la tangente à la courbe ε (ou μ^2) en fonction de n. Pour calculer correctement $\frac{\delta\varepsilon}{\delta n}$ introduisons R', réfraction spécifique du soluté, dans la réfraction spécifique de la solution de titre τ :

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{1}{\Delta} = R'\tau + (1-\tau)\frac{\varepsilon_0-1}{\varepsilon_0+2}\cdot\frac{1}{\Delta_0}$$

(ε et Δ_0, constante diélectrique et densité du solvant). Le terme $\varepsilon + 2$ qui provient du champ de polarisation créé par l'ensemble des molécules de la solution n'est pas affecté par la variation locale de concentration.

Introduisons la concentration $c = \tau\Delta$, confondons les termes $\varepsilon + 2$ et $\varepsilon_0 + 2$, et écrivons que R' est une constante ; il vient :

$$\frac{\varepsilon-1}{c} + \left(\frac{\Delta}{c} - 1\right)\frac{\varepsilon_0 - 1}{\Delta_0} = C^{te}$$

Comme dans un assez grand intervalle de concentration $\frac{\Delta-\Delta_0}{c}$ reste sensiblement constant nous poserons $\varepsilon - \varepsilon_0 = C^{te}$, d'où :

$$\frac{\delta\varepsilon}{\varepsilon-\varepsilon_0} = \frac{\delta c}{c}$$

Relions enfin la fluctuation de n à celle de la concentration c à partir de la relation $c = \frac{nM}{\Delta v}$, il vient :

$$\left(\frac{\delta\varepsilon}{\delta n}\right)^2 = \left(\frac{\delta\varepsilon}{\delta c}\right)^2 \times \left(\frac{\delta c}{\delta n}\right)^2 = \frac{M}{\Delta V^2}\left(\frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{c}\right)^2 = 4\,\frac{\mu-\mu_0}{c}\,\mu_0^2\left[1+\frac{\mu-\mu_0}{\mu_0}\right]\frac{M^2}{\Delta V^2}$$

la variation $\mu - \mu_0$ restant faible devant μ_0.

Enfin on sait que pour un électrolyte fort l'activité a_2 est liée à la molalité moyenne $m\pm = \left(\nu_+^{\nu_+} + \nu_-^{\nu_-}\right)^{\frac{1}{\nu}}$ et au coefficient moyen d'activité $\gamma\pm$ par la relation

$$a_2 = (m \pm \gamma \pm)^{\nu}$$

d'où

$$\frac{d(\ln a_2)}{dn} \simeq \frac{d\ln(m\pm\gamma\pm)^{\nu}}{dm}\,\frac{dn}{dm} = \frac{\nu}{m}\left[1+\frac{d(\log\gamma\pm)}{d(\log m)}\right]\frac{dn}{dm}$$

avec

$$\frac{dn}{dm} = \frac{\Delta V}{1.000}\,\frac{\Delta + m\dfrac{d\Delta}{dm}\left(1+\dfrac{mM}{1.000}\right)}{\left(1+\dfrac{mM}{1.000}\right)^2}$$

de sorte que la constante de Lord RAYLEIGH, pour des solutions de molalités suffisamment faibles pour qu'on puisse négliger le carré des quantités $\frac{\Delta\mu}{\mu_0}$, $\frac{\Delta-\Delta_0}{\Delta_0}$ et $\frac{nM}{1.000}$ devant l'unité peut s'écrire :

$$R_c = \frac{2n^2}{\lambda^4 N}\left(\frac{\mu-\mu_0}{c}\right)\mu_0^2\,\frac{M^2}{1.000\,\nu}\,\frac{m}{1+\dfrac{d(\log\gamma\pm)}{d(\log m)}}(1+k)$$

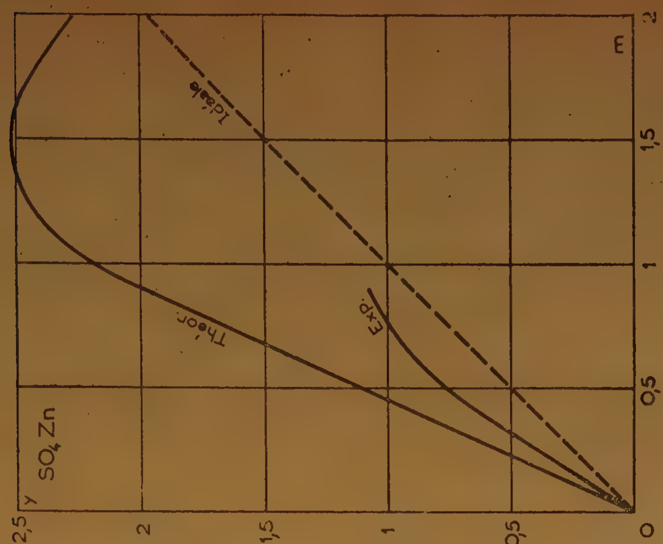


Fig. 3.

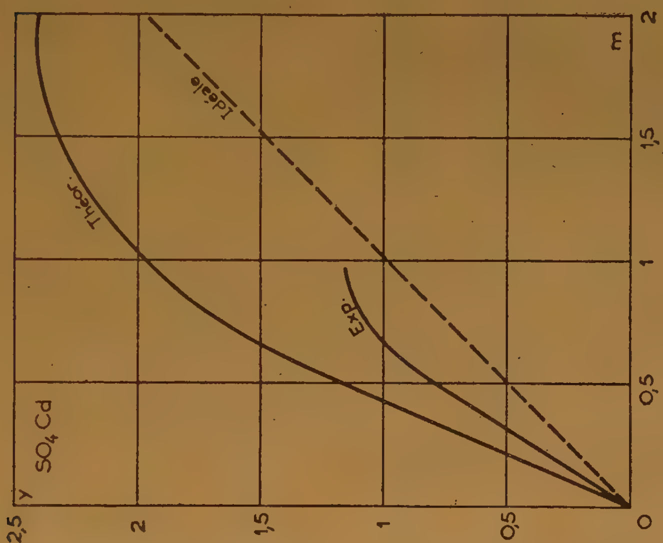


Fig. 2.

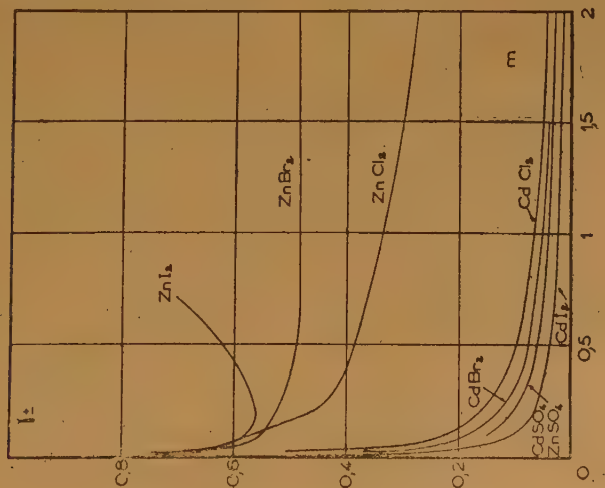


Fig. 1.

où k est un terme qui reste très inférieur à 1 tant que m ne dépasse pas 1, même pour les électrolytes lourds (k est toujours inférieur à 1/10 pour $m = 1$). En faisant apparaître des grandeurs sensiblement indépendantes de m on peut écrire :

$$k = \left(\frac{\mu - \mu_o}{\mu_o\, c} + 2\,\frac{\Delta - 1}{c} - 2\right)\frac{mM}{1.000}$$

Si enfin on désigne par H l'expression sensiblement constante $\frac{2\pi^2}{\lambda^4 N}\left(\frac{\mu - \mu_o}{c}\right)\mu_o^2$, il vient :

$$R_c = \frac{HM^2}{1.000\,\nu}\,\frac{m}{1 + \frac{d\,(\log \gamma \pm)}{d\,(\log m)}}\,(1 + k.)$$

III. *Calcul de la diffusion due aux fluctuations de densité.*

Dans les solutions étendues d'électrolytes, la diffusion due aux fluctuations de densité diffère très peu de celle de l'eau pure (*). En effet, d'après la formule d'Einstein, elle varie comme $(\mu^2 - 1)^2\,\beta$ (β : coefficient de compressibilité isotherme). Or, tandis que μ augmente avec la concentration, β diminue. En utilisant les mesures de compressibilité de Schweitzer [4], R. Lochet [5] a montré que pour les électrolytes les variations de l'intensité diffusée due aux fluctuations de densité sont de l'ordre de quelques centièmes de l'intensité de l'eau pure et ne dépassent pas la précision de la mesure sur l'accroissement de la constante de Lord Rayleigh quand on passe de l'eau pure à une solution molaire. C'est pourquoi la différence des constantes de Lord Rayleigh R de la solution et R_o de l'eau pure a été confondue avec la constante de Lord Rayleigh R_c relative aux fluctuations de concentration.

IV. *Résultats expérimentaux.*

M. Lochet [5] a mesuré la constante de Lord Rayleigh pour de nombreuses solutions de molalités différentes, se rapportant à une trentaine d'électrolytes forts, formés d'ions isotropes et anisotropes. La description des méthodes expérimentales, les courbes théoriques et expérimentales et leur interprétation sont exposées dans son travail de thèse, Bordeaux, 1951. Nous avons étendu ces mesures aux halogénures de cadmium et de zinc. Nous rapporterons tout d'abord les résultats de nos mesures et ceux des mesures de M. Lochet en ce qui concerne les sulfates de Zn et de Cd. Si pour les sulfates, les courbes de variation de $\gamma \pm$ avec m sont confondues, pour les halogénures les courbes sont très différentes d'un métal à l'autre et même pour un même métal, le Zn, quand on change l'halogène (fig. 1) : on doit donc prévoir des courbes théoriques notablement différentes.

En ce qui concerne l'interprétation, nous avons joint ces résultats à ceux déjà publiés par Lochet et relatifs à de nombreux électrolytes formés d'ions isotropes et reportés dans le tableau I.

Les courbes des figures (2) à (9) sont obtenues de la façon suivante : on porte en abscisses la molalité m. On porte en ordonnées :

a) pour la courbe expérimentale, la quantité

$$Y_1 = (R - R_o)\frac{10^3\,\nu}{M^2\,H}$$

b) pour la courbe théorique, la quantité

$$Y_2 = \frac{m\,(1 + k)}{1 + \frac{d\,(\log \gamma \pm)}{d\,(\log m)}}$$

c) pour la courbe « idéale », la quantité

$$Y_3 = m\,(1 + k)$$

elle correspond à une solution « idéale » pour laquelle $\gamma \pm$ resterait constamment égal à 1. A cause des faibles valeurs de k dans le domaine des molalités étudiées, cette courbe s'écarte peu de la bissectrice des axes ; elle est coupée par la courbe théorique au point d'abcisse m correspondant aux minima de $\gamma \pm$.

Comparaison des résultats théoriques et expérimentaux

Dans le tableau I nous avons reporté les valeurs y_1 (exp.) et y_2 (théor.) pour $m = 1$. Ces nombres sont extraits des courbes ci-dessus (fig. 2 à 9) ou empruntés à la thèse de M. Lochet. Dans ce cas, nous leur avons fait subir une légère correction : les valeurs expérimentales de M. Lochet ont été augmentées de 10 % car nous avons maintenant adopté pour la constante de Lord Rayleigh du benzène pour la raie verte du mercure la valeur publiée par G. de Vaucouleurs [6] supérieure de 10 % à celle obtenue par M. Daure [7] et que Lochet avait utilisée ; les valeurs théoriques ont été multipliées par $1 + k$ où k vaut en moyenne 0,05 pour $m = 1$, car Lochet avait supposé la solution suffisamment étendue pour qu'on puisse confondre molalité et molarité. Pour les corps lourds ou peu solubles marqués d'un astérisque les valeurs y_1 et y_2 se rapportent à $m = 0,5$.

(*) Il faudrait tenir compte de la diminution de la diffusion anisotrope avec la concentration quand on remplace les molécules d'eau anisotropes par des ions isotropes ; cet effet est très inférieur à la précision des mesures.

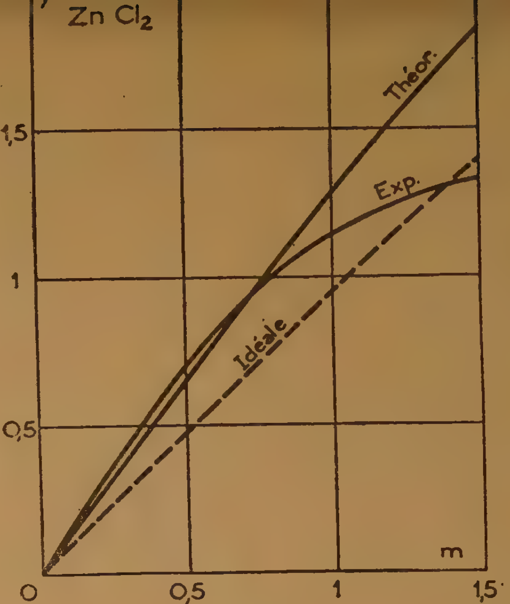


Fig. 4.

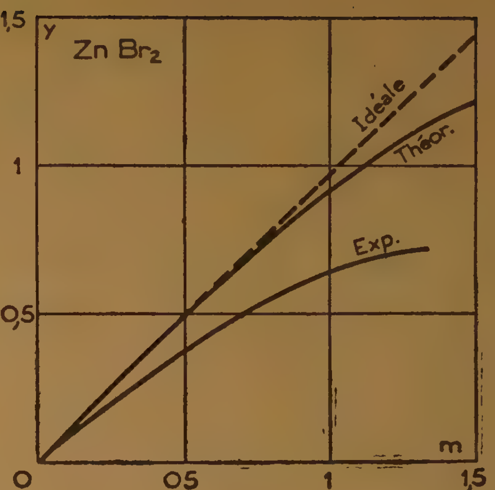


Fig. 5.

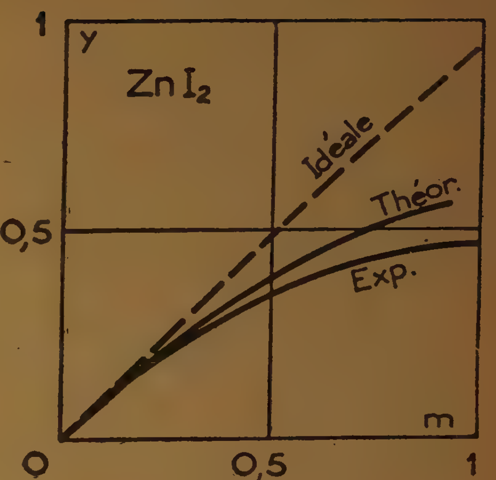


Fig. 6.

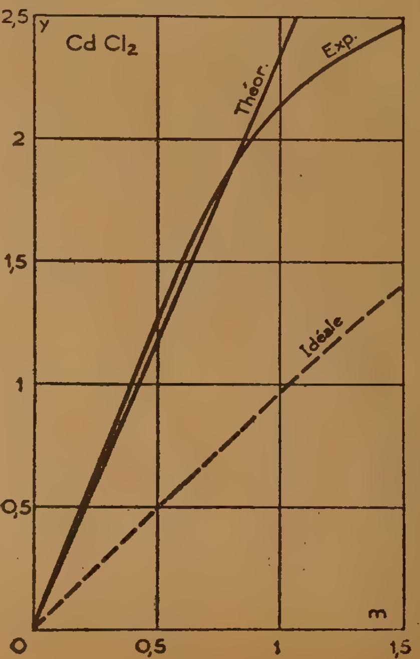


Fig. 7.

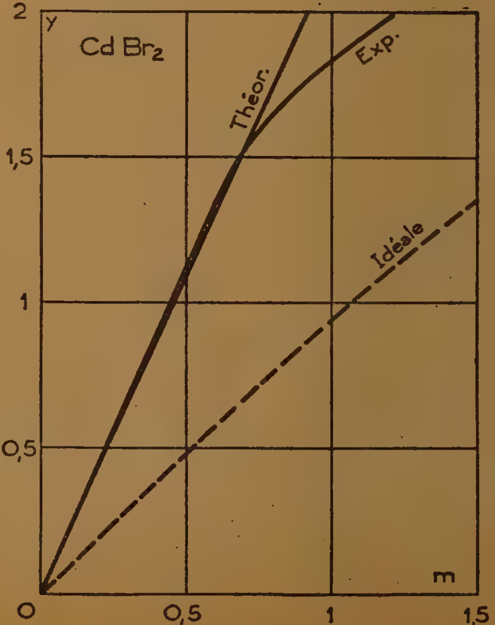


Fig. 8.

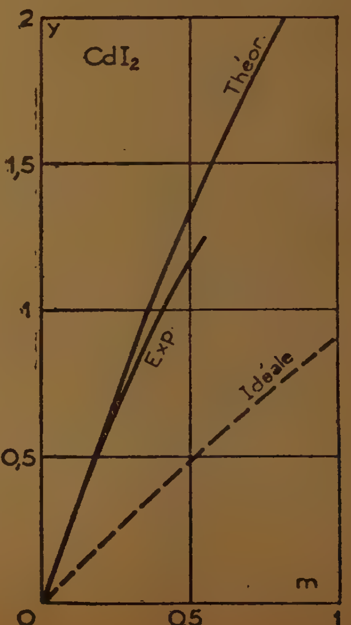


Fig. 9.

TABLEAU I

	y_1 (exp.)	y_2 (théor.)	$\log \frac{y_1}{y_2}$	$\frac{\Sigma r - \Sigma r_c}{\Sigma r_c}$		y_1	y_2	$\log \frac{y_1}{y_2}$	$\frac{\Sigma r - \Sigma r_c}{\Sigma r_c}$
NaCl	0,77	1,07	$\bar{1}$,857	+ 0,06	*BaI_2	0,45	0,47	$\bar{1}$,977	— 0,12
NaBr	1,01	0,96	0,022	+ 0,01	$ZnCl_2$	1,15	1,25	$\bar{1}$,854	+ 0,30
NaI	1,04	0,91	0,058	— 0,07	$ZnBr_2$	0,82	0,91	$\bar{1}$,954	+ 0,22
KCl	1,03	1,05	$\bar{1}$,991	— 0,23	*ZnI_2	0,35	0,39	$\bar{1}$,953	+ 0,10
KBr	0,97	1,00	$\bar{1}$,986	— 0,28	$CdCl_2$	2,18	2,35	$\bar{1}$,967	+ 0,23
KI	0,88	0,92	$\bar{1}$,980	— 0,31	$CdBr_2$	2,0	2,16	$\bar{1}$,966	+ 0,16
NH_4Cl	1,03	1,05	$\bar{1}$,991	— 0,21	*CdI_2	1,15	1,23	$\bar{1}$,970	+ 0,05
NH_4Br	0,97	1,03	$\bar{1}$,969	— 0,27	$MgSO_4$	1,23	1,69	$\bar{1}$,860	+ 0,98
NH_4I	0,97	1,03	$\bar{1}$,969	— 0,31	$ZnSO_4$	1,10	2,18	$\bar{1}$,703	+ 0,92
$MgCl_2$	0,37	0,67	$\bar{1}$,740	+ 0,35	$MnSA_4$	0,99	2,08	$\bar{1}$,677	+ 0,86
$CaCl_2$	0,53	0,76	$\bar{1}$,840	+ 0,15	*$CuSO_4$	0,45	1,10	$\bar{1}$,612	+ 0,65
$BaCl_2$	0,81	0,84	$\bar{1}$,986	+ 0,02	$CdSO_4$	1,15	1,94	$\bar{1}$,773	+ 0,79
*$BaBr_2$	0,49	0,48	0,013	— 0,04	*$Al_2(SO_4)_3$	0,35	0,69	$\bar{1}$,705	+ 1,38

On voit que pour de nombreux électrolytes la concordance des valeurs théoriques et expérimentales est satisfaisante eu égard à la précision des mesures. Pour d'autres, au contraire, la valeur expérimentale est déjà notablement plus faible que la valeur théorique. Pour les mesures complètes rapportées ici, on remarquera que les halogénures de Zn. et de Cd appartiennent à la première catégorie, et les sulfates à la seconde.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

L'étude du tableau I et des courbes nous a suggéré une corrélation entre l'écart y_2-y_1 et la solvatation bien connue des ions correspondants (Al^{+++}, Mg^{++}). Pour un cation fortement hydraté l'eau peut être considérée comme un bon solvant et l'on sait, par de nombreuses études sur la diffusion de la lumière par les solutions de macromolécules, que la courbe R-R_0/H en fonction de c est rapidement plongeante au-dessous de la droite « idéale » quand on diminue la fraction du précipitant, c'est-à-dire quand le solvant devient meilleur. Les cations qui fixent de nombreuses molécules d'eau vont s'écarter les uns des autres et leur répartition dans la solution tendra vers une certaine régularité d'où destruction par interférence d'une partie de la diffusion « idéale ».

Sur le graphique de la figure 10 nous avons porté en ordonnée $y = \log_{10} \frac{y_1(\text{exp.})}{y_2(\text{th.})}$ et en abscisse $x = \Sigma r_s - \Sigma s_c/\Sigma r_c$, r_s et r_c étant les rayons des ions en solution et des ions cristallins ([8]), la somme étant étendue à tous les ions de la molécule. On voit que pour $x<0$ (non hydratés) et quelle que soit la valeur absolue de x, y reste sensiblement égal à 0, c'est-à-dire que les diffusions théorique et expérimentale sont très voisines. Pour $x > 0$ on peut distinguer plusieurs groupes : celui des halogénures de Cd et de Zn où y reste voisin de 0 quelque soit x, les sulfates de Cd, Mn, Zn, Cu, Al qui conduisent à des diffusions toujours très faibles, mais cependant différentes pour une même valeur de x ; enfin les chlorures de Ba, Ca et Mg où la diffusion décroît régulièrement quand la solvatation augmente.

Le comportement des halogénures de Cd et de Zn serait inexplicable si les ions Cd^{++} et Zn^{++} présentaient dans ces solutions le même degré de solvatation, donc la même valeur de r_s que dans les solutions de sulfates, comme nous l'avons supposé pour fixer l'abscisse des points correspondants dans la figure 10. Ainsi, la présence du complexe CdI^{4--} montre que les ions Cd^{++} ont plus d'affinité pour l'halogène que pour l'eau. La disparition des molécules d'eau de cristallisation quand on passe du sulfate à l'iodure traduit également cette différence de solvatation des ions Cd^{++}.

Le choix arbitraire de la molalité $m = 1$ pour des courbes théoriques d'aspect aussi différent que celles que nous reportons ici (sulfate et chlorure de Zn par exemple), celui de la grandeur x pour traduire l'affinité des ions et du solvant, ne pouvaient conduire à une courbe simple, cependant il ne fait aucun doute que la solvatation des ions s'accompagne d'une réduction parfois très importante de la diffusion de la lumière.

Mais si l'ordre dans la répartition des molécules du soluté peut être invoqué pour expliquer une intensité plus faible que celle prévue par la théorie moléculaire où l'on suppose les molécules réparties au hasard, cet argument ne vaut plus dans le cas d'une théorie thermodynamique qui fait intervenir le coefficient d'activité déterminé expérimentalement,

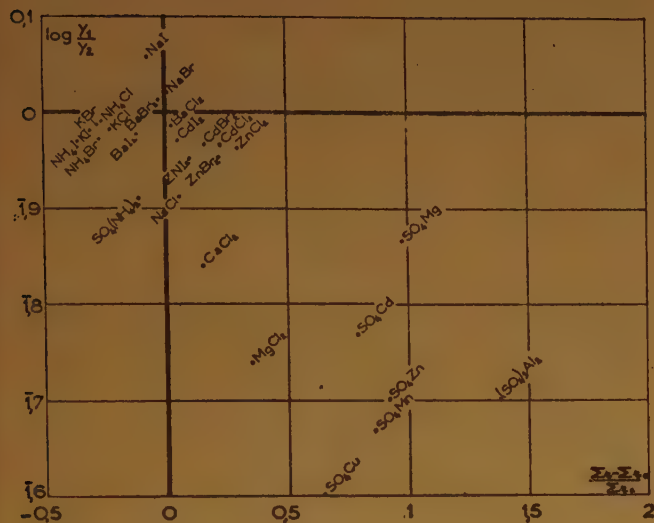


Fig. 10.

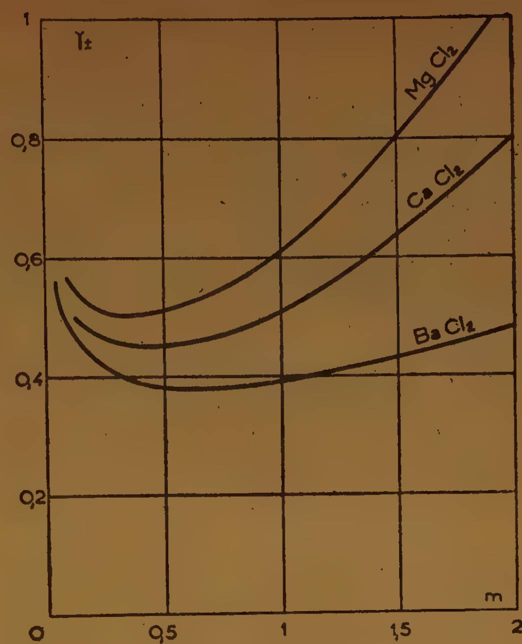


Fig. 11.

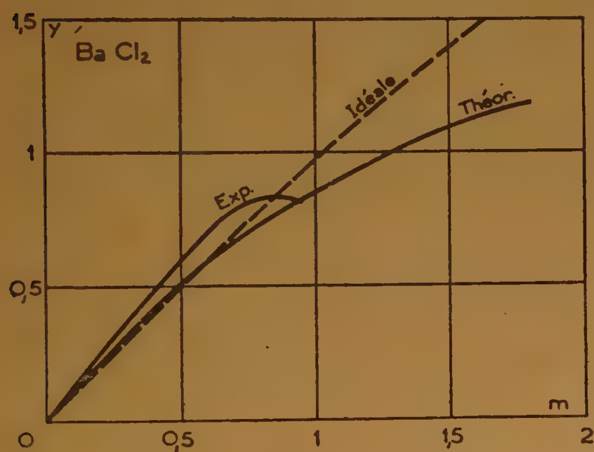


Fig. 12.

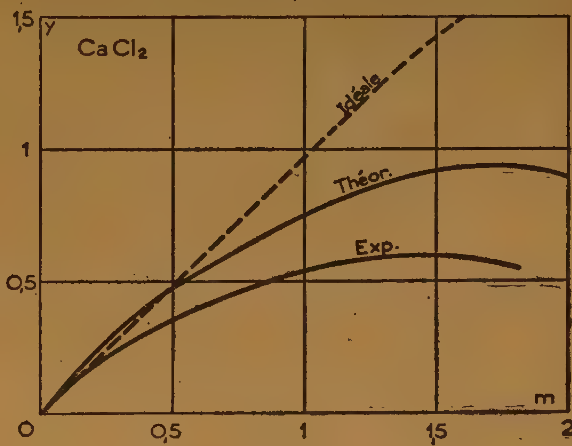


Fig. 13.

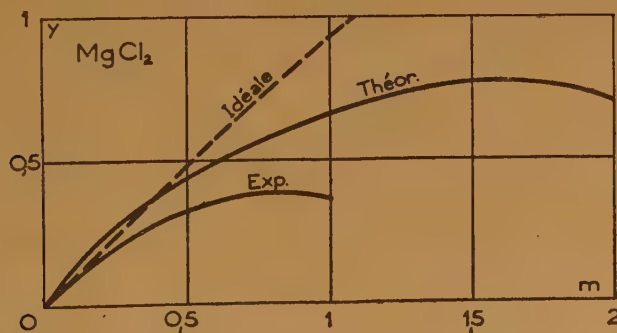


Fig. 14.

qui traduit l'effet d'une organisation des molécules du soluté sur l'énergie libre de la solution.

Mais pour la valeur de m qui annule $\frac{d\gamma\pm}{dm}$ la théorie thermodynamique conduit au même résultat qu'une théorie moléculaire qui supposerait les molécules de soluté réparties au hasard, *ce résultat étant indépendant de la valeur de* $\gamma\pm$. Pour les chlorures de Ba, Ca et Mg où $\gamma\pm$ atteint sa valeur minimum pour une molalité voisine de 0,5 (fig. 11), le désaccord n'existe que pour les cations hydratés, mais dans l'ordre de leur solvatation (fig. 12, 13, 14). Dans ce cas particulier, tout au moins, on serait fondé à expliquer par une répartition régulière des molécules la destruction par interférences d'une partie de la diffusion théorique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. Einstein. — *Ann. d. Physik*, **33**, (1910), 1273.

(2) C. V. Raman et K. R. Ramanathan. — *Phil. Mag.*, **45** (1923), 213.

(3) P. Debye. — *J. Appl. Phys.*, **15**, (1944), 338 ; *J. Phys. and coll. Chem.*, **51** (1945), 18.

(4) C. W. Sweitzer. — *J. Phys. Chem.*, **31** (1927), 1150.

(5) R. Lochet. — *Thèses*, Bordeaux, 1951 (sous presse aux *Annales de Physique*).

(6) G. de Vaucouleurs. — *Annales de Physique*, 12e série, **5** (1950), p. 92.

(7) Voir J. Cabannes. — *La diffusion moléculaire de la lumière*, Presses Universitaires, Paris, 1929.

(8) E. Darmois. — *Journal de Chimie Physique*, **43** (1946), 1 ; Mlle Sutra. — *Journal de Chimie Physique*, **43** (1946), 189, 205.

DISCUSSION

M. Bockris. — Les calculs de M. Rousset lui donnent-ils des nombres de solvatation ? S'il en a obtenu quelques-uns, ceux-ci concordent-ils avec ceux obtenus par d'autres chercheurs ?

M. Rousset. — Les « degrés d'hydratation » ont été mesurés arbitrairement par $\frac{\Sigma r_s - \Sigma r_c}{\Sigma r_c}$, r_s et r_c rayons des ions en solutions (déterminés par M. E. Darmois et Mlle Sutra) et rayons cristallins. Comme il s'agit d'organisation des ions, leurs rayons globaux nous ont paru aussi caractéristiques que leurs volumes et comme nous cherchons une corrélation qualitative et que nous n'avons aucune formule à proposer, nous n'avons pas cherché à introduire une autre grandeur caractéristique du degré d'hydratation.

LA PULVÉRISATION DES SOLUTIONS ÉLECTROLYTIQUES PAR L'ÉTINCELLE ANODIQUE

par PIERRE BARRET

SOMMAIRE

Parmi les phénomènes propres à l'électrolyse par étincelle, l'un des plus curieux est la dispersion dans la phase gazeuse, sous forme de particules d'environ 1 micron de diamètre, de la couche liquide frappée par l'étincelle anodique. A peine perceptible lorsque la solution considérée est faiblement conductrice, cette pulvérisation devient de plus en plus intense à mesure que la concentration des ions augmente, ce qui met en évidence le rôle joué par ceux-ci dans le phénomène. C'est cet aspect électrochimique du problème que nous envisageons principalement ici.

Introduction.

L'intense pulvérisation du liquide en électrolyse par étincelle a été signalée pour la première fois par P. JOLIBOIS [1] qui l'a considérée comme la cause de l'émission par l'étincelle du spectre du cation en solution.

En opérant non plus sur une surface liquide libre, mais sur une pellicule, nous avons obtenu des effets de pulvérisation si intenses et si frappants que la nécessité d'en rechercher les causes et le mécanisme s'est imposé à notre esprit [2-7].

Nos expériences ont permis d'établir les faits suivants :

1°) Le phénomène est produit par l'étincelle anodique, en régime permanent comme en régime discontinu.

2°) L'étincelle cathodique n'a aucune action semblable.

3°) Dans les mêmes conditions électriques, la vitesse de la dispersion est multipliée par trois ou quatre lorsque le liquide est disposé en pellicule mince sur une plaque isolante ou absorbé par capillarité dans un matériau poreux.

4°) Les particules projetées sont des fragments de la solution dont ils contiennent tous les solutés électrolytes ou non, à des concentrations sensiblement identiques, compte tenu de l'évaporation.

5°) Les particules sont projetées normalement à la surface liquide quelle que soit la position de l'anode extérieure.

6°) Le phénomène n'est pas limité aux solutions aqueuses ; on l'a notamment observé dans le cas de solutions alcooliques de potasse.

7°) Il se manifeste dans un très large domaine de pression et la nature de l'atmosphère dans laquelle éclate l'étincelle n'a pas d'influence appréciable.

8°) Au moins en première approximation, la vitesse de la pulvérisation est proportionnelle à l'intensité du courant dans l'étincelle.

9°) D'une façon générale, il existe, pour une solution de concentration connue d'un électrolyte donné, un paramètre caractéristique « P » que l'on désigne par le terme de « pulvérisabilité » qui est le rapport entre la masse de liquide pulvérisé et la quantité d'électricité négative qui a traversé la solution dans le sens solution-électrode extérieure.

10°) La pulvérisabilité ne dépend pas des caractéristiques du circuit haute tension, mais seulement de paramètres propres à la solution, comme la concentration de l'électrolyte, la mobilité de l'anion et celle du cation associé, la viscosité du liquide, la porosité de la matière absorbante, la température.

11°) La pulvérisabilité est une fonction croissante de la concentration du moins dans le domaine des concentrations correspondant à la branche ascendante de la courbe de conductivité spécifique.

Avant de développer ces deux derniers points qui nous intéressent particulièrement du point de vue électrochimique, il convient, croyons-nous, d'insister sur les plus spécifiques des caractères ci-dessus exposés ainsi que sur les méthodes qui ont permis de les établir.

Il s'agit bien d'une pulvérisation.

Le phénomène consiste en un arrachement ou une projection (nous ne savons pas lequel des deux) de fragments de la phase liquide complète et non pas seulement du solvant. Ce n'est donc pas une évapo-

ration d'origine thermique. Bien entendu, la pulvérisation peut être accompagnée d'une telle évaporation. Dans le but de rechercher si celle-ci n'était pas la cause du phénomène, l'explosion de bulles de vapeur pouvant entraîner, par exemple, la projection de gouttelettes, nous avons essayé d'établir, dans différentes conditions, la part de liquide vaporisé et la part de liquide pulvérisé. Le principe de la méthode utilisée est le suivant :

A partir d'une masse initiale $P_0 = 50$ g d'une solution de soude de molarité 1, pulvérisée à l'aide d'une étincelle d'intensité I = 25 mA, on détermine, chaque fois que la masse a diminué d'environ 10 g, la nouvelle concentration du liquide restant.

De la variation de concentration, on déduit la masse d'eau évaporée : μ, à l'aide du système d'équations :

(1) $$P_0 = P + p + \mu$$

exprimant la conservation de la masse ;

P_0 = masse totale de la solution.

P = masse de la solution restant au bout du temps t.

p = masse de la phase dispersée au bout du temps t.

μ = masse d'eau transformée en vapeur.

(2) $$\frac{dP}{dt} = a$$

(3) $$\frac{d\mu}{dt} = b$$

où a et b sont deux constantes.

Entre les instants t et $t + dt$, la masse de liquide dispersée augmente de dp et la masse d'eau vaporisée de $d\mu$, de telle sorte que $dP + dp + d\mu = 0$, dP étant la diminution de la masse de la solution. Quelle est alors la variation du titre pondéral τ ?

La masse dp entraîne dans la phase dispersée une masse de soluté $\tau\, dp$, la masse de soluté restant dans la solution à l'instant $t + dt$ est donc :

$$\tau\,(P - dp)$$

La masse de la solution est alors : $P + dp$; d'où :

$$\tau + d\tau = \tau . \frac{(P - dp)}{P + dP}$$

Tous calculs faits :

$$\frac{d\tau}{\tau} = \frac{-b}{a + b} . \frac{dP}{P}$$

Avec les conditions initiales $P = P_0$, $\tau = \tau_0$, il vient :

$$\mu = (P_0 - P)\ \frac{\log \frac{\tau}{\tau_0}}{\log \frac{P_0}{P}}$$

Cette relation donne la masse d'eau vaporisée à l'instant t en fonction de la diminution de masse de la solution et de la variation du titre pondéral.

Si la concentration est exprimée en molarité :

$$m = \frac{\tau}{1 - \tau} . \frac{1.000}{M} .$$

$$\mu = (P_0 - P)\ \frac{\log \frac{(Mm_0 + 1.000)m}{(Mm + 1.000)m_0}}{\log \frac{P_0}{P}}$$

A partir d'une solution de soude de molarité 1, on trouve environ 2 g d'eau échappée sous forme de vapeur et 38,7 g pour la phase dispersée, soit une proportion de vapeur de 1/20 environ. Cette proportion diminue lorsque la concentration et la vitesse de pulvérisation augmentent, elle croît au contraire lorsque la concentration et la vitesse de pulvérisation diminuent.

D'autres observations plus ou moins quantitatives permettent de constater que le phénomène consiste bien en la dispersion intégrale de la phase liquide sous forme de gouttelettes de diamètre moyen de l'ordre du micron.

Influence du sens du courant.

Dans la décharge par étincelle en courant continu, entre électrodes métalliques, on sait que la cathode est fortement échauffée, voire même portée à l'incandescence, tandis que l'anode reste froide. Les valeurs des chutes de tension cathodique et anodique sont en effet très différentes, presque toute l'énergie se trouvant concentrée dans l'espace cathodique. Dans le régime d'étincelle, la chute cathodique normale est de l'ordre de 350 V, la chute cathodique anormale de l'ordre de 700 à 1.000 volts. Par suite de l'émission thermionique de la cathode, le régime d'étincelle n'est qu'un régime transitoire qui aboutit au régime d'arc se caractérisant par une chute cathodique beaucoup plus basse de l'ordre de 50 V [8].

Cette dissymétrie des propriétés cathodiques et anodiques de l'étincelle se retrouvent dans le phénomène de pulvérisation, puisque celui-ci existe dans le seul cas où la surface liquide est en contact avec l'extrémité cathodique de l'étincelle.

Toutefois, alors que le rapport des chutes cathodique et anodique est fini, le rapport des vitesses de

pulvérisation aux extrémités cathodique et anodique de l'étincelle est infini, ce qui implique une différence non seulement dans les énergies mises en jeu, mais aussi dans le mécanisme d'échange des charges entre les ions gazeux et les ions liquides aux deux extrémités de l'étincelle.

Avec une électrode constituée par une solution électrolytique, reliée à la borne négative de la source de haute tension et une anode métallique aérienne, le courant étant limité à quelques dizaines de milliampères par une résistance élevée en série avec l'éclateur, le régime d'étincelle reste stable sans passage au régime d'arc, la chute cathodique se maintenant à la valeur anormale de 750 volts. On pouvait s'attendre, par suite du bombardement de la surface liquide par les ions positifs gazeux fortement accélérés dans l'espace cathodique, à un échauffement important entraînant la vaporisation du solvant. C'est bien ce qui a lieu lorsque le liquide est peu conducteur (eau distillée, solution diluée d'électrolyte faible), abstraction faite, bien entendu, de l'échauffement par effet JOULE. Mais, à mesure que des ions de plus en plus nombreux sont introduits dans le solvant, qui n'est pas forcément l'eau, cet échauffement et cette intense vaporisation font place, comme nous l'avons montré, à la dispersion du liquide dans la phase gazeuse avec une vitesse croissante, une partie de l'énergie concentrée dans l'espace cathodique étant maintenant utilisée sous forme d'énergie mécanique et non plus seulement sous forme d'énergie thermique. C'est précisément le mécanisme de cette transformation qui expliquerait le phénomène.

Influence de l'épaisseur de la couche liquide.

Si l'on étale une couche de la solution sur une lame de verre, deux cas sont possibles : 1°) l'épaisseur de cette couche est telle que l'étincelle ne peut pas la traverser (de l'ordre de 1mm.) ; 2°) au contraire, la pellicule liquide est d'abord percée par l'étincelle qui glisse tangentiellement à la surface du verre et attaque la couche liquide par la tranche (épaisseur inférieure à 1/2 mm.).

Dans le premier cas, la pulvérisation est peu intense, accompagnée de projection de grosses gouttes qui gênent considérablement les mesures. Dans le second cas, les conditions électriques restant les mêmes, la vitesse de pulvérisation est multipliée par 3 ou 4 et les projections de grosses gouttes irrégulières supprimées. On obtient le même effet lorsque le liquide est absorbé par capillarité dans une matière poreuse isolante comme le verre fritté Pyrex, la pulvérisation étant favorisée par l'état pelliculaire de la solution. Cette accélération du phénomène ne lui enlève d'ailleurs nullement ses autres caractères ; comme, de plus, les résultats expérimentaux obtenus sous cette forme sont beaucoup plus stables et plus reproductibles que lorsque l'étincelle frappe directement la surface libre du liquide, nous avons systématiquement utilisé du verre fritté n° 3 Pyrex comme support poreux du liquide pour effectuer nos principales mesures.

Cependant, l'étude du comportement de la surface libre de la solution au contact de l'étincelle est loin d'être dépourvu d'intérêt et nous nous proposons actuellement d'étudier par des méthodes optiques appropriées, la zone d'expulsion des particules. Il semble que celle-ci soit constituée par le sommet de la ride qui entoure la surface d'impact de l'étincelle. Effectivement, en régime discontinu, la pulvérisation paraît favorisée par l'agitation de la surface provoquée par les rétablissements successifs de la décharge. On peut donc penser que les zones de déséquilibre sont les points de départ des gouttelettes.

Définition de la pulvérisabilité P d'une solution.

La tension d'amorçage de l'étincelle est assez indifférente ; elle doit seulement suffire à l'entretien de la décharge. Ce qui compte, c'est l'intensité du courant à laquelle la vitesse de la pulvérisation $\frac{dm}{dt}$ est proportionnelle. Lors d'une précédente communication ([6]), nous avions indiqué que, quelle que soit la forme du courant utilisé, le domaine exploré s'étendant de 5 à 100 mA pour les intensités et de 50 p/sec. à 1 mégacycle pour les fréquences :

La masse de liquide pulvérisée est proportionnelle à la quantité d'électricité négative ayant traversé la surface de la solution dans le sens solution-électrode extérieure.

$$\frac{\Delta m}{\Delta \bar{q}} = \mathrm{P}\ (c,\ t)$$

Le paramètre P est donc caractéristique d'une solution donnée indépendamment des caractéristiques du circuit électrique. Il dépend de la nature du solvant, de la nature et de la concentration de l'électrolyte et de la température.

Relations entre la pulvérisabilité et la concentration pour différents électrolytes en solution aqueuse.

Au début de cet exposé, nous avons indiqué que la vitesse de pulvérisation est une fonction croissante de la concentration ionique. Mais, le facteur P ne dépend pas que de la conductivité spécifique ; des essais portant sur des solutions de différents électrolytes amenées à la même conductivité σ 18° = 982.10^{-4} mhos donnent pour P des valeurs totalement différentes suivant la nature de ces élec-

trolytes. Mais on observe déjà, dans le tableau ci-dessous, et dans les courbes correspondantes (fig. 1) la formation de groupes, comme celui des acides forts, se distinguant par des valeurs très voisines particulièrement basses par rapport aux bases et aux sels correspondants.

Im A	t sec.	ClH	SO_4H_2	NO_3H	$OHNa$	OHK	$Cl\,NA$	ClK	$ClNH_4$	Cl_2Sr	$SO_4(NH_4)_2$	NO_3Na
5	600	1,62	1,59	1,67	3,4	4,4	3,6	3,3	3,42	3,7	4,9	3,1
10	600	3,3	3,2	3,35	6,7	8,7	7,1	6,5	6,7	7,6	9,7	6,4
20	600	6,7	6,5	6,7	13,2	17,8	14,4	13,5	13,8	15,2	19,5	18,5
30	450	10	9,5	9,9	19,9	26,7	21,9	20	20,5	22,5	29,2	27,4
40	300	12,9	12,8	13,3	27	35,5	26	26,5	27,4	29,1	38	36,5
50	300	16,1	15,7	16,8	33,2	43,5	35,8	33,1	34	37,1	48,7	45,8
P		0,33	0,32	0,34	0,67	0,89	0,71	0,66	0,68	0,75	0,98	0,66

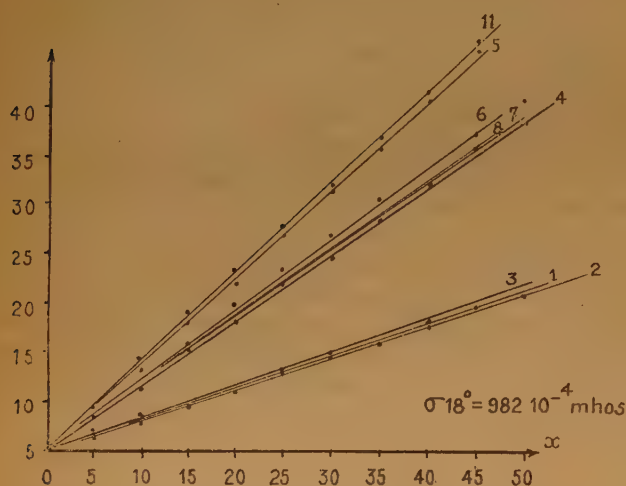


Fig. 1. — Vitesses de pulvérisation et pulvérisabilité en fonction de l'intensité pour des solutions de même conductivité spécifique d'électrolytes différents : (1) ClH, (2) SO_4H_2, (3) NO_3H, (4) OHNa (5) HOK, (6) ClNa, (7) ClK, (8) $ClNH_4$, (11) NO_3Na.

Les solutions précédentes isoconductrices sont plus ou moins concentrées suivant la nature de l'électrolyte : les acides forts, comportant un cation H^+ très mobile, ont une concentration environ trois fois plus petite que celle de K Cl. En admettant l'ionisation totale pour les électrolytes forts, la concentration des anions dans des solutions isoconductrices d'acides et de sels est nettement plus faible pour les premiers que pour les seconds et s'il est exact de penser que la pulvérisabilité est fonction de la seule concentration des ions négatifs, on s'explique que P soit plus faible pour les acides que pour les sels. Le même raisonnement devrait cependant s'appliquer aux bases fortes qui contiennent des ions OH rapides et l'on constate qu'il n'en est rien, au contraire, puisque les P relatifs aux bases sont au moins égaux à ceux relatifs aux sels correspondants.

Ces faits apparaissent encore plus clairement si l'on mesure la pulvérisabilité en fonction de la concentration pour des solutions d'électrolytes forts de natures différentes. En opérant ainsi, nous ne comparons plus des solutions isoconductrices, mais dans tous les cas, la résistance de la cuve de pulvérisation est négligeable par rapport à la résistance de protection en série avec elle. Les conditions électriques ne sont pas sensiblement modifiées en passant d'une solution à l'autre.

Le tableau ci-contre et le graphique correspondant (fig. 2) met encore mieux en évidence la tendance des acides forts, des bases fortes et de leurs sels, à constituer trois groupes différents, les pulvérisabilités P à égales concentrations étant, au moins pour les solutions fortement concentrées, plus grandes pour les bases que pour les sels et plus grandes pour les sels que pour les acides.

Tout paraît se passer comme si la pulvérisabilité était d'autant plus grande que la concentration effective en ions négatifs était plus élevée et ceux-ci plus mobiles.

On peut traduire ces résultats par un calcul dont nous tenons à souligner le caractère très schématique : nous admettrons en premier lieu que, sous l'influence du champ électrique, il apparaît dans une mince couche de la solution au voisinage de la surface touchée par l'étincelle, un excès de charges négatives,

Tableau donnant les pulvérisabilités P en g/coulomb, en fonction des concentrations.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
	ClH	NOH_3	SO_4H_2	$ONHa$	OHK	NO_3Na	$SO_4(NH_4)_2$	$ClNa$	ClK	$ClNH_4$	Cl_2Sr	$(NO_3)_2Pb$
N/4	0,27	0,28	0,24	0,55	0,62	0,22	0,23	0,18	0,20	0,20	0,6	0,05
N/2	0,47	0,45	0,42	0,71	0,82	0,41	0,51	0,37	0,40	0,42	0,32	0,08
N	0,65	0,62	0,60	0,91	0,93	0,78	0,81	0,60	0,66	0,68	0,60	0,16
2N	0,87	0,85	0,86	1,2	1,17	1,03	1,06	0,95	0,98	1	0,94	0,27
3N	0,98	0,95	1	1,41	1,38	1,23	1,25	1,21	1,2	1,25	1,18	
4N	1,01	0,97	1,04									

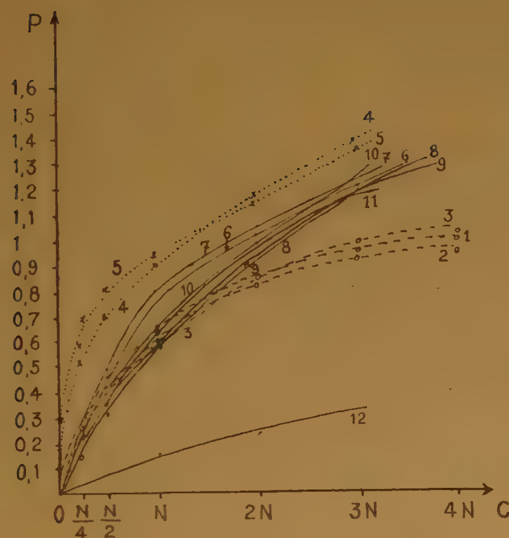


Fig. 2. — En abscisses, les concentrations ; en ordonnées, les valeurs de P en g/coulomb : (1) ClH, (2) NO_3H, (3) SO_4H_2, (4) $OHNa$, (5) OHK, (6) NO_3Na, (7) $SO_4(NH_4)_2$, (8) $ClNa$, (9) ClK, (10) $ClNH_4$, (11) Cl_2Sr, (12) $(NO_3)_2Pb$.

Dans ce volume v apparaît une charge négative Δq telle que la densité électrique moyenne est : $\rho = \frac{\Delta q}{v}$; soit $2n$ le nombre initial d'ions des deux signes dans v, en admettant l'ionisation totale ; on aura donc n ions de chaque signe et la charge initiale sera :

$$ne^+ + ne^- = 0$$

Lorsque apparaît la charge $\Delta q > 0$, c'est que, sous l'influence du champ, αn anions sont entrés dans le volume v tandis que βn cations l'ont quitté. Il y a dans le volume v :

$n(1 + \alpha)$ anions et $n(1 - \beta)$ cations et la charge Δq est :

$$\Delta q = n(1 + \alpha) e^- + (1 - \beta) e^+ = n\alpha e^- - n\beta e^+$$

Comme les βn cations ont abandonné βn anions, Δq s'écrit aussi :

$\Delta q = n.(\alpha + \beta) e^-$ et la variation de densité électrique est :

$$\Delta \rho = \frac{\Delta q}{v} = \frac{n(\alpha + \beta) e^-}{v},$$ en admettant une nouvelle répartition homogène des ions négatifs dont le nombre total est maintenant :

$$n + \Delta n = n(1 + \alpha)$$

Enfin, la mobilité relative du cation par rapport l'anion est :

$$k = \frac{\beta}{\alpha}$$

$\Delta \rho$ s'écrit : $\frac{n\alpha(1 + k)}{v}$, d'où $\alpha = \frac{\Delta \rho \, v}{n(1 + k)}$

$$\Delta c = \frac{\Delta n}{v} = \frac{\Delta \rho}{1 + k}$$

La variation de concentration des anions lorsque le volume v prend la densité électrique $\Delta \rho$ est proportionnelle à $\Delta \rho$ et inversement proportionnelle à $1 + k$ où k est la mobilité relative du cation par rapport à l'anion.

La nouvelle concentration $c = c_0 + \Delta c$ est donc :

$$c = c_0 + \Delta c = c_0 + \frac{\Delta \rho}{1 + k}$$

La valeur absolue de $\Delta\rho$ n'est pas connue, mais nous admettrons que si l'on opère dans les mêmes conditions électriques sur trois solutions contenant la même concentration de sel, d'acide ou de base entièrement dissociés :

a) $\Delta\rho$ sera le même pour les trois solutions ;

b) Le débit (ou vitesse) de pulvérisation sera proportionnel à la concentration effective de l'anion dans la couche superficielle. Dans ces conditions on aura :

$$D_a = k\left(c_0 + \frac{\Delta\rho}{6}\right) \qquad D_s = k\left(c_0 + \frac{\Delta\rho}{2}\right) \qquad D_b = k\left(c_0 + 3\frac{\Delta\rho}{4}\right)$$

En admettant : pour l'acide : $k = \frac{\beta}{\alpha} = 5$; pour le sel : $k = 1$; pour la base : $k = 1/3$

D'où :

$$D_s - D_a = k\frac{\Delta\rho}{3}$$

$$D_b - D_s = k\frac{\Delta\rho}{4}$$

$$\frac{D_s - D_a}{D_b - D_s} = \frac{4}{3}$$

En partant donc d'hypothèses très simplifiées, on arrive à retrouver l'allure générale du phénomène ; on voit, en effet, en se reportant aux courbes (2) que le rapport des écarts entre les valeurs trouvées pour les sels, les acides et les bases est bien de cet ordre de grandeur aux concentrations élevées. Toutefois, ce schéma ne doit être tenu que pour une interprétation purement qualitative, les phénomènes réels étant beaucoup plus complexes. Son intérêt est de montrer d'une part, que l'on doit faire intervenir une condensation des charges négatives dans la couche superficielle et, d'autre part, que la concentration des charges négatives dans cette couche superficielle est fonction du rapport des mobilités des deux ions de signes contraires.

Or, d'après des expériences de Ch. Cassignol (9), « l'émission de charges par un liquide électrolytique ne se produit que si le champ électrique a une valeur suffisante ; il n'existe pas de charges électriques à la surface d'un liquide électrolytique et le champ électrique doit être suffisant pour leur faire traverser la couche de passage ».

Si, comme nous l'envisageons, la pulvérisabilité varie en fonction de la densité électrique dans la couche superficielle, cette densité résulte de la condensation des anions selon le mécanisme esquissé ci-dessus et dans lequel intervient à la fois la concentration et la mobilité des ions. Quant à l'extraction des ions, électrolytiques de la phase liquide, son existence est admise dans le cas des ions H^+ qui, d'après une récente théorie de E. Darmois, sont des protons non hydratés (10). En établissant un arc entre une solution prise comme anode et un métal extérieur, H. Collet (10) au laboratoire de E. Darmois a obtenu un bourgeonnement du métal comme dans le « rochage de l'argent » dont l'explication est d'accord avec l'hypothèse d'un flux de protons extraits de la solution. La formation d'hydrogène aurait lieu dans la cathode. Cette hypothèse est en accord également avec les observations de P. Jolibois (11). Toutefois, dans le cas de notre phénomène, ce flux de protons correspond précisément au sens du courant pour lequel il ne se produit pas de pulvérisation. Dans le sens favorable, on n'a aucune preuve que les ions OH sortent de la solution. Il se peut que seuls, les électrons soient extraits et l'hypothèse selon laquelle ce seraient les ions OH qui, extraits de la solution par le champ électrique intense, entraîneraient avec eux des gouttelettes de solution dans la phase gazeuse ne repose sur aucune base expérimentale assurée.

Conclusion.

Nos observations expérimentales actuelles nous permettent d'établir une relation certaine entre la vitesse de dispersion du liquide dans la phase gazeuse et la concentration des ions électrolytiques dont elle est une fonction croissante. Plus exactement, la comparaison des résultats obtenus avec des électrolytes forts de différentes natures permet de penser que ce n'est pas seulement la concentration des ions qui intervient, mais la densité de charges électriques négatives dans la couche superficielle dépendant elle-même d'un certain nombre de facteurs dont la concentration et la mobilité des deux ions de signes contraires. La complexité des solutions concentrées d'électrolytes forts ne nous permet d'ailleurs pas de relier entre eux ces différents facteurs par des formules rigoureuses ni de dépasser actuellement le cadre d'une représentation théorique purement schématique.

De plus, le mécanisme par lequel s'opère la dispersion des gouttelettes de solution dans la phase gazeuse nous est encore inconnu. L'aspect du jet de particules ne diffère pas beaucoup de celui que l'on obtient par pulvérisation pneumatique ou par l'action d'un faisceau d'ultra-sons sur un liquide non dégazé. Dans ces différents procédés comme dans le nôtre, on assiste à l'arrachement mécanique, à la désintégration d'une pellicule liquide. C'est l'agent de cette désintégration qui, dans notre cas, n'est pas identifié. Par analogie avec la pulvérisation pneumatique, on peut imaginer qu'il s'établit un « vent électrique », un « souffle » d'ions accélérés par le

champ électrique, capable, comme le font les molécules gazeuses, de désagréger la couche liquide qu'il traverse ; en poussant l'analogie plus loin, on peut établir une comparaison entre la masse d'air éjectée par la buse d'un pulvérisateur pneumatique et la quantité d'électricité q négative qui traverse la solution dans le sens favorable, ou entre leurs dérivées $\frac{dm}{dt}$, le débit d'air et $\frac{dq}{dt}$, l'intensité électrique. En effet, pour un ajutage de section donnée s, la variation du débit d'air entre certaines limites entraîne une variation proportionnelle de la vitesse u de la veine gazeuse et de la masse de liquide pulvérisé ; de même, pour une solution électrolytique de concentration donnée, la variation du courant entraîne une variation proportionnelle de la masse de liquide pulvérisé.

Si, le débit d'air restant le même, on augmente la section de l'ajutage, la vitesse de la veine gazeuse diminue en raison inverse et il en est de même, en première approximation, pour la masse de liquide pulvérisé dans le même temps. C'est un effet du même ordre que l'on obtient si, l'intensité électrique étant maintenue constante, on diminue la concentration des ions électrolytiques.

Enfin, toujours entre certaines limites, pour un ajutage donné ou pour une concentration ionique donnée, la masse de liquide pulvérisé est proportionnelle à la masse d'air débitée, dans le cas de la pulvérisation pneumatique et à la quantité d'électricité négative qui a traversé la solution dans le cas du pulvérisateur électrolytique.

Quoi qu'il en soit, une théorie complète des phénomènes à l'interface liquide-gaz en électrolyse par étincelle devra tenir compte de cet effet de dispersion du liquide dans la phase gazeuse dont les lois établies expérimentalement sont susceptibles de fournir des renseignements sur la structure de la couche superficielle des solutions électrolytiques dans un champ élevé et sur le mécanisme de la décharge des ions.

P. Barret,
Faculté des Sciences de Dijon,
Laboratoire de Chimie Générale.

Mars 1952.

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. Jolibois. — *C. R.*, 202, 1, 1936, p. 400.
De l'auteur :
(2) *C. R.*, 226, 6, 1948, p. 470.
(3) *C. R.*, 227, 1948, p. 1212.
(4) *C. R.*, 232, 1951, p. 58.
(5) *C. R.*, 233, 1951, p. 1090.
(6) *J. de Chimie-Physique*, tome 49, 2, 1952, C 194.
(7) *Thèse* (II), Paris, 1952.
(8) S. Teszner. — *Bul. Soc. Fr. des Electr.*, 6, VI, 56, 1946, p. 61
(9) Ch. Cassignol. — *C. R.*, 1941, p. 868 et *D. E. S.*, Paris, 1941.
(10) E. Darmois. — *J. de Phys.* et le *Rad.*, 11, n° 11, 1950, p. 582.
(11) P. Jolibois. — *Bull. Soc. Chim.*, 55, 1938, 1245 et 1429.

DISCUSSION

M. Darmois. — La pulvérisation étudiée par M. Barret est très analogue à la pulvérisation cathodique des métaux dans les tubes de Geissler. Le maintien de l'étincelle suppose une émission d'électrons par la cathode et dans les deux cas, cette émission s'accompagne d'une projection de la matière de la cathode. Il est alors indiqué de comparer la quantité de solution vaporisée par électron à celle qui correspond à un ion Cl^- par exemple dans HCl. Le tableau suivant donne les résultats.

Conc.	Densité	P(g:coul.	p(g:élect.)	p'(g : Cl-)	$p/p' = R$
N/4^{-20} ...	1,004	0,27	4,32.10	$\frac{2}{3}.10^{-20}$	6,5
N/2......	1,008	0,47	7,52 —	1/3. —	22,3
N	1,017	0,65	10,4 —	0,17. —	61
2N	1,035	0,87	13,92 —	0,086 —	161
3N	1,05	0,98	15,68 —	0,056 —	268
4N	1,066	1,01	16,16 —	0,044 —	364

On peut calculer des tableaux analogues pour d'autres sels.

Conc. =	N/4	N/2	N	2N	3N
NaOH R=	13,2	36	90	24,0	123
ClNa. ...	4,35	17,7	57,6	182,4	248,5
NO_3Na...	5,5	20,5	78,0	205	490
$(NO_3)_2Pb$	1,25	4	16	54	

En construisant les courbes $\sqrt{R} = f(c)$, on trouve pour les faibles valeurs de C des droites ; celle de $(NO_3)_2Pb$ passe nettement par l'origine. Pour ClH et ClNa, en solution inférieure à 1 N, les deux courbes coïncident ; l'extrapolation donne encore zéro à la limite. Pour NaOH, il semble difficile d'extrapoler à zéro, la limite indiquerait vers $R = 1$, ce qui veut dire peut-être que NaOH en solution donne plus facilement des électrons qu'un sel ou un acide. A rapprocher de la constitution proposée pour l'ion OH^- par Mlle Sutra (*C. R.*, 224, 1947, 343).

L'augmentation de R avec C montre que le nombre de charges négatives disponibles par Cl^- diminue considérablement. Je propose d'admettre qu'il s'agit de la formation des « paires » de Bjerrum. Dans la théorie de Bjerrum, intervient la distance d'approche des deux ions pour laquelle on peut admettre $a = r_1 + r_2$ (rayons en solution). Quand on passe de NaCl à NaOH, a diminue ($r_{Ce} = 1,8$ A ; $r_{OH} = 1,33$ A), d'où l'association plus grande pour NaOH et l'émission plus importante. La courbe de ClNa passe finalement au-dessus de celle de ClH ; cela voudrait dire que $r_{H^+} > r_{Na^+}$. De même, NO_3Na et $(NO_3)_2Pb$ où $r_{Pb} \gg r_{Na}$. Si on regarde les tables des degrés d'association de Bjerrum, on voit que ceux qu'on trouve plus haut (par exem-

ple $1 - \frac{1}{6,5}$ pour HCl N/4) ne sont obtenus que pour des concentrations très élevées. Autre exemple : pour ClNa, on aurait à peu près $a = 2,8$ Å et, d'après Bjerrum, le degré d'association ne dépasserait pas 0,14 à 18° pour la concentration 1 M, alors que nous trouvons déjà 0,75 pour N/4. Il faut admettre que, à la base de l'étincelle, l'appel des ions — équivaut, non comme le suppose M. Barret à des charges libres, mais à une forte augmentation de concentration. En tout cas, la poursuite des expériences de M. Barret s'impose.

M. Jolibois. — A l'issue de la communication, M. Jolibois rappelle que les études qu'il a faites autrefois sur la structure de l'étincelle peuvent apporter quelques lumières sur le phénomène étudié par M. Barret. Lorsque l'électrode liquide est positive, le phénomène est inexistant et il est probable que l'étincelle ne touche que les molécules d'eau entourant les ions métalliques. On ne voit en effet aucune des raies, même les plus sensibles du métal contenu dans la solution ; au sein de l'étincelle. Lorsque l'électrode liquide est négative, il y a lieu, par suite des résultats d'une analyse spectrographique de l'étincelle avec un spectrographe prismatique de se faire de cette étincelle l'image suivante :

1) à la surface du liquide un tache violette plate au pied de l'étincelle. Cette tache contient les raies de l'oxygène et de l'hydrogène atomique. C'est une zone de décomposition intense de l'eau, probablement celle où se produit la pulvérisation ;

2) au-dessus de la précédente zone, une zone de recombinaison des gaz précédents traduite par une petite flamme contenant les raies de flamme des métaux de la solution, la hauteur de la flamme est une fonction croissante de l'intensité du courant ;

3) tout le long de l'étincelle, depuis la surface du liquide à l'électrode, on constate le spectre classique de l'étincelle éclatant dans l'air (bandes de l'azote et de l'oxygène, raies de Balmer, etc.) entre étincelles métalliques.

NOUVELLES RECHERCHES SUR L'OSMOSE ÉLECTRIQUE

par Luc-Henry COLLET
Laboratoire de Physique-Enseignement, Sorbonne

Le phénomène fut découvert par F. Reuss en 1809. Wiedemann (1852-56) et Quincke (1859-61) établirent les premières lois quantitatives, relatives aux caractéristiques mécaniques et électriques de l'expérience.

Admettant l'hypothèse qu'une couche double électrisée existait au contact de la solution et de la paroi du vase, Helmholtz (1879) développa une théorie générale de l'électro-osmose. Il obtint pour la pression électro-osmotique P l'expression :

$$P = \frac{2}{\pi} \frac{V}{R^2} \Delta \varphi,$$

V étant la tension appliquée aux extrémités du capillaire de rayon R et $\Delta\varphi$ le potentiel de la double couche. La théorie rendait compte des résultats expérimentaux. Depuis lors, elle ne cessa d'être perfectionnée et fut aisément interprétée dans la théorie des ions.

Le phénomène d'électro-osmose fut alors utilisé pour déterminer les valeurs du potentiel $\Delta \varphi$ pour le plus grand nombre possible de substances. J. Perrin (1904-5) établit ainsi les règles de l'électrisation par contact qui furent ensuite développées et précisées par de très nombreux expérimentateurs.

Quelques doutes concernant la validité de la théorie d'Helmholtz avaient déjà été formulés par Mac Bain (1924-26), lorsque Swyngedauw (1939) proposa de présenter l'électro-osmose comme une conséquence de l'hydratation des ions. M. E. Darmois (1948) s'attaquant au fondement même de la théorie, reprit cette hypothèse et la soumit au calcul.

Dans un ouvrage antérieur (1950), j'ai montré comment la théorie d'Helmholtz ayant incité les physiciens à utiliser le phénomène d'osmose électrique pour déterminer les charges supposées prises au contact entre une solution électrolytique et une paroi quelconque non métallique, ils avaient complètement négligé le phénomène essentiel qui est l'électrolyse. Or, la discussion des résultats nous a montré que *l'existence de la double couche n'est nullement imposée par l'expérience.*

Au contraire, l'hydratation des ions, qui explique également bien le phénomène, est un fait qui doit être aujourd'hui débarrassé de tout caractère hypothétique. Et même s'il était prouvé un jour que ces deux facteurs devaient intervenir simultanément pour rendre compte de l'électro-osmose, nous pensons que *la part prépondérante en reviendrait à l'hydratation des ions.*

Lorsque l'on veut étudier l'osmose électrique, on peut chercher à mesurer soit la vitesse ou le flux d'électro-osmose, soit la dénivellation d'équilibre. C'est cette dernière manifestation qui a été utilisée; elle est de beaucoup la plus commode.

Il convient d'apporter de grands soins dans la définition des expériences : *la membrane ne doit pas participer à l'électrolyse.* J'ai développé ailleurs les conditions d'une bonne étude expérimentale de l'électro-osmose. L'appareil utilisé a été construit en tenant le plus grand compte de ces observations. Il est symétrique par rapport aux électrodes ; celles-ci, placées assez loin de la membrane, sont en argent imprégné de chlorure par électrolyses répétées de solutions chlorhydriques ; la membrane en verre Pyrex fritté a des pores dont le diamètre reste compris entre 5 et 15 microns.

Les expériences ont été faites par Mlle S. Sernesse. Elle s'est bornée, jusqu'à présent, à l'étude de ClH, ClNa, ClK, BrNa, BrK, INa, IK, pour des concentrations de 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4} M. De grandes précautions de propreté ont été prises, tant dans la fabrication des solutions, que dans le lavage de l'appareil. Les expériences ont été faites à courant constant, la tension n'excédant pas 100 volts pour les solutions les plus diluées. Les dénivellations ont été lues au cathétomètre : chaque résultat est le fruit de 160 double visées. La figure 1 donne quelques exemples des variations de la dénivellation d'équilibre H en fonction de la concentration c.

La théorie de l'osmose électrique que nous allons développer, dans la conception exclusive de l'hydratation des ions, est élémentaire : elle ne saurait s'appliquer qu'aux solutions diluées pour lesquelles on peut négliger les actions électriques qui existent

entre les ions ; de plus, nous attribuons une certaine individualité à l'ion hydraté, considérant que son eau d'hydratation lui est liée de façon permanente. Nous supposerons enfin que l'on peut appliquer la loi de Poiseuille à l'écoulement capillaire de la solution dans son ensemble.

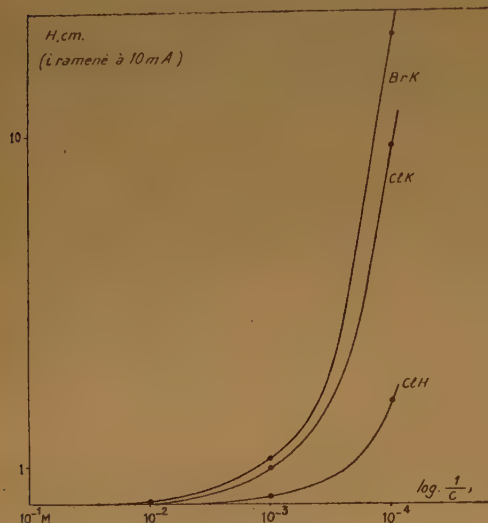


Fig. 1. — La pression électroosmotique croît très vite avec la dilution.

Considérons le cas simple où les compartiments anodique et cathodique communiquent par un seul tube cylindrique, horizontal, de longueur l et de section $S = \pi R^2$. Soit V la tension appliquée aux extrémités du tube et H la dénivellation existant à l'instant t entre les surfaces libres de la solution dans les deux compartiments.

Nous supposons que la solution peut être considérée comme formée par la réunion de l'eau libre et de l'eau liée aux ions de l'un et l'autre signe. On peut donc considérer le flux liquide traversant le capillaire comme formé par la superposition de trois courants différents :

1°) du fait de la dénivellation H, les molécules d'eau libre sont animées d'un mouvement d'ensemble de vitesse $v_H = f(H)$; d'où un premier débit d'eau Φ_0 de C en A par exemple si l'on suppose que le niveau a monté à la cathode ;

2°) le débit correspondant au passage des anions de C en A, soit Φ_-;

3°) le débit correspondant au passage des cations de A en C, soit Φ_+.

Il faut noter qu'anions et cations sont en mouvement dans un milieu lui-même en mouvement (la vitesse d'entraînement étant v_H de C en A) et que, de ce fait, leurs vitesses réelles $v_\pm$ sont modifiées. Si l'on désigne par $\frac{V}{l}$ le champ électrique uniforme existant dans le capillaire et par $U_\pm$ les mobilités habituelles (dans une solution au repos), on a :

$$v_+ = -v_H + U_+ . \frac{V}{l}, \quad v_- = v_H + U_- . \frac{V}{l},$$

les v étant comptées positivement dans leur sens naturel. Ce sont ces vitesses absolues qui interviennent dans le calcul du courant ; soit n la concentration supposée constante dans le capillaire (nombre d'ions d'un signe par cm³ de solution). En une seconde, il arrive à la cathode Snv_+ cations et à l'anode Snv_- anions. On a donc l'expression des débits d'eau d'hydratation :

$$\Phi_+ = S v_0 n n_+ \left(-v_H + U_+ \frac{V}{l} \right) ;$$

$$\Phi_- = S v_0 n n_- \left(v_H + U_- \frac{V}{l} \right).$$

les $n_\pm$ étant les nombres d'hydratation des deux ions et v_0 le volume moyen occupé par une molécule d'eau. On sait, par ailleurs, exprimer Φ_0 en fonction de v_H ; par hypothèse, Φ_0 est le débit d'eau libre dans le capillaire :

$$\Phi_0 = S v_H [1 - n v_0 (n_+ + n_-)].$$

On atteindra une dénivellation d'équilibre H lorsque la somme algébrique des trois flux élémentaires sera nulle, ce qui s'écrit avec les sens adoptés :

$$\Phi_0 = \Phi_+ - \Phi_-,$$

ou, en remplaçant et après simplification :

$$v_H = v_0 n \frac{V}{l} (U_+ n_+ - U_- n_-) ;$$

v_H est donné en fonction de $P = H\mu g$ par la formule de Poiseuille :

$$v_H = \frac{P R^2}{8 \eta l} ;$$

on obtient finalement :

$$\text{(I)} \qquad P = 8 v_0 \frac{V}{R^2} \eta n (U_+ n_+ - U_- n_-).$$

Une première forme de cette équation avait été donnée par M. E. Darmois. Comme celle d'Helmholtz, elle rend compte de l'expérience. Le calcul a été fait pour un tube cylindrique, mais il s'applique sans modifications à une membrane poreuse idéale.

Seul le courant a un sens dans la membrane et il est naturel de chercher une relation entre H et i qui ne fasse pas intervenir le potentiel appliqué. On peut l'établir directement en considérant les nombres de transport dans le capillaire, mais on l'obtient immédiatement à partir de (I) en exprimant la « résistance » de celui-ci. On obtient, en désignant par $t_\pm$ les nombres de transport réels :

$$\text{(II)} \qquad \mathrm{P} = \frac{8\, v_0}{\pi e} \frac{l}{\mathrm{R}^4} \eta\, i\, (t_+ n_+ - t_- n_-).$$

On peut encore appliquer cette formule à une membrane poreuse comprenant N pores ; i devant alors désigner le courant électrique total, la dénivellation d'équilibre H s'écrit :

$$\mathrm{H} = \frac{8}{\pi e g} \frac{l}{\mathrm{N\,R}^4} \frac{\eta\, v_0}{\mu}\, i\, \frac{\mathrm{U}_+ n_+ - \mathrm{U}_- n_-}{\mathrm{U}_+ + \mathrm{U}_-},$$

l/N et R sont des constantes inaccessibles caractéristiques de la membrane ; μ et η sont sensiblement constants pour les solutions diluées ; il en est de même pour v_0 que l'on ne peut cependant pas évaluer à plus de 50 % près ; enfin, les valeurs de H pouvant être ramenées à une même valeur de i, on écrira :

$$\mathrm{H} = \mathrm{K} \frac{\mathrm{U}_+ n_+ - \mathrm{U}_- n_-}{\mathrm{U}_+ + \mathrm{U}_-},$$

le coefficient K étant homogène à une longueur.

1) Il est un genre de vérification de notre théorie qui semble essentiel, car il a trait à la structure même du terme $\Delta = \mathrm{U}_+ n_+ - \mathrm{U}_- n_-$.

On peut admettre que dans une solution assez étendue, le nombre d'hydratation d'un ion est indépendant de l'électrolyte dans lequel il est engagé. Si donc on fait des expériences d'électro osmose avec une série de quatre électrolytes comprenant quatre ions seulement, on obtient quatre équations qui, n'étant pas indépendantes, ne donnent pas les $n_\pm$ en valeur absolue ; mais elles donnent les différences entre les $\mathrm{U}_\pm n_\pm$ et cela en double à chaque fois.

Ainsi, la différence $(\mathrm{U}n)_{\mathrm{Cl}^-} - (\mathrm{U}n)_{\mathrm{Br}^-}$ devra être la même, que l'on s'adresse au sel de sodium ou de potassium.

Les vérifications sont satisfaisantes, à la précision des expériences qui varie de 1 à 10 % et la concordance devient même remarquable pour les solutions diluées, comme le montre le tableau suivant :

Tableau I

Différences des $\mathrm{U}_\pm\, n_\pm$ de même signe en cm-s/volt-cm.

Différences entre les $\mathrm{U}_\pm\, n_\pm$	Ion associé	Concentration 10^{-4}M	10^{-4}M
I-Br	Na	105	— 6,1
	K	104	— 10,1
Br-Cl	Na	80	4,4
	K	81	6,6
K-Na	Cl	32	0,7
	Br	31	— 1,4
	I	32	2,5

Dans la théorie d'Helmholtz, ce résultat obligerait à considérer le potentiel de la double couche comme formé par la somme de deux termes, l'un caractéristique de l'anion, l'autre du cation.

2) Les quantités Δ qui apparaissent constamment dans la théorie de l'hydratation peuvent être calculées à partir de notre formule pourvu que l'on connaisse K. On peut chercher à calculer celui-ci à partir des constantes qui y figurent, mais on est très limité en précision par l'évaluation de v_0, l/N et surtout R. Il vaut beaucoup mieux le déterminer dans les conditions même de l'expérience par une étude du reflux hydrodynamique à travers la membrane.

L'ensemble des résultats est consigné dans le tableau II.

Tableau II

Valeurs des Δ en cm-s/volt-cm.

	10^{-1}M	10^{-2}M	10^{-3}M	10^{-4}M
ClH	0,031	0,92	15,4	183
ClNa	0,056	1,86	23,2	250
ClK	0,031	1,12	22,5	218
BrNa	0,078	2,22	27,6	330
BrK	0,041	1,32	29,1	299
INa	0,700	2,39	21,5	435
IK	0,068	2,52	19,0	403

Il est remarquable que les valeurs de Δ ainsi calculées correspondent en gros avec celles que j'ai obtenues par l'étude des variations de concentration aux électrodes dans une simple électrolyse. J'exposerai ailleurs l'ensemble des résultats obtenus par les deux méthodes.

DISCUSSION

M. Mazur. — Dans l'interprétation donnée par M. Collet du phénomène d'électroosmose, on applique la loi de Poiseuille au courant partiel d'eau libre. Cette manière de faire ne paraît pas justifiée par les principes de l'hydrodynamique. La loi de Poiseuille est obtenue, en effet, par intégration de l'équation de la dynamique d'un fluide (en admettant un écoulement laminaire). Elle s'applique donc à la vitesse barycentrique et non pas à une vitesse d'un courant partiel, c'est-à-dire d'un flux de diffusion.

M. Collet. — Je pense que le mouvement des ions hydratés doit perturber l'écoulement laminaire de la solution. Cependant, l'application de la loi de Poiseuille à l'eau libre seule, pour déterminer la vitesse d'entraînement du milieu, me semble acceptable, en première approximation, pour les solutions très diluées.

D'ailleurs, ceci est d'importance secondaire puisque cette loi n'intervient que pour donner forme au coefficient K et que celui-ci a été déterminé expérimentalement. Ce qui nous importe, c'est la signification du terme Δ, le $\Delta \varphi$ d'Helmholtz.

Je voudrais rappeler enfin que ce travail n'a pas le caractère d'un développement théorique visant à la perfection : nous avons donné des images simples qui permettent de se représenter un processus possible des phénomènes.

Il est justement remarquable qu'un tel schéma permette déjà des vérifications quantitatives assez satisfaisantes de notre conception.

M. Bockris. — Les nombres d'hydratation obtenus par M. Collet sont effectivement très élevés. Quelle est leur explication ? Si on définit un « nombre d'hydratation primaire » comme le nombre des molécules entourant l'ion et se déplaçant avec lui dans son mouvement brownien (c'est-à-dire ayant perdu leurs propres degrés de liberté de translation), on obtient de très faibles valeurs, zéro à six pour des ions univalents. Cela semble être le seul type significatif d'hydratation ; cinq à six méthodes donnent pour ce nombre des résultats concordants. Des valeurs beaucoup plus élevées sont généralement expliquées en remarquant que le champ de l'ion attire d'autres molécules d'eau que celles qui font partie de la première enveloppe. Cette explication n'est pas nette puisque manifestement l'ion attire *toutes* les molécules de la solution et la réponse logique pour un tel nombre d'hydratation est simplement le nombre des molécules d'eau présentes dans le système.

M. Collet. — Les nombres élevés de molécules d'eau ne peuvent, en effet, s'expliquer que par l'attraction de molécules d'eau extérieures à la première enveloppe. Les forces d'attraction décroissent comme $\frac{1}{r^3}$; il doit arriver un moment où ces forces sont détruites par l'agitation moléculaire, d'où une taille limite pour l'agglomération.

SUR LES VARIATIONS DE CONCENTRATION AUX ÉLECTRODES DANS L'ÉLECTROLYSE : INVERSION DU PHÉNOMÈNE D'HITTORF

par Luc-Henry COLLET

Laboratoire de Physique-Enseignement, Sorbonne

C'est FARADAY qui découvrit qu'au cours de l'électrolyse la concentration baisse au voisinage des électrodes. HITTORF (1853) étudia systématiquement le phénomène et par un raisonnement devenu classique fut amené à définir les nombres de transport des ions. NERNST (1897) parvint, d'autre part, à mesurer directement leur vitesse par la méthode des surfaces colorées ; les nombres qu'il obtint différaient sensiblement des précédents. Il expliqua cet écart en montrant qu'en se déplaçant, les ions entraînent un peu d'eau. De nombreux physiciens se sont depuis intéressés au problème ; presque toujours leurs résultats se sont présentés comme des *corrections* qu'il fallait apporter à ceux d'HITTORF.

Or, au cours d'expériences d'électroosmose, j'avais obtenu des résultats nettement différents. Ceux-ci se sont avérés valables pour l'électrolyse : je vais montrer que l'hydratation des ions peut compenser leur différence de vitesse et devenir en solution diluée le phénomène prépondérant.

Les expériences ont été faites par Mlle D. ROLLET. On s'est borné à l'étude de l'acide chlorhydrique comme étant, en solution diluée, le plus simple des électrolytes.

L'électrolyse est faite, entre électrodes de platine, dans un tube en U d'assez grosse section moyenne dont les deux branches, plus fines, sont pourvues à leur partie inférieure de robinets permettant de prélever de la solution et de petites sondes, reliées à un électromètre, afin de vérifier que la concentration n'y varie pas au cours de l'expérience.

Pour chaque solution (c), on a fait varier la durée (t) de passage du courant (i), toujours maintenu constant et opéré pour différentes valeurs de celui-ci. Les concentrations dans les deux compartiments (c_C, c_A) ont été mesurées par alcalimétrie, celle-ci s'étant révélée plus précise que la méthode potentiométrique jusqu'à 10^{-3} N. Les résultats sont donnés sur la figure 1.

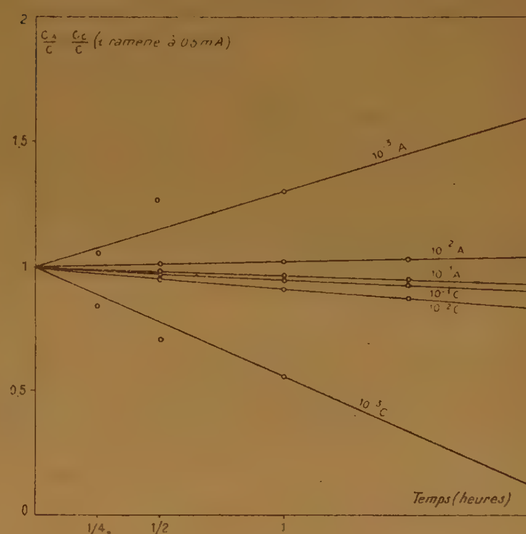


Figure 1.

Aux concentrations élevées, il y a perte d'électrolyte aux deux électrodes : nous retrouvons les résultats d'HITTORF. Vers les solutions diluées, la concentration baisse toujours davantage à la cathode ; à l'anode au contraire, elle baisse moins puis augmente et cela dans de grandes proportions. Ce dernier fait a déjà été signalé par M. P. JOLIBOIS.

Le rapport $\frac{p_A}{p_C}$ des pertes anodique et cathodique d'abord positif, diminue, s'annule entre 10^{-1} et 10^{-2} N, devient négatif et tend vers la valeur limite — 1 pour les grandes dilutions (fig. 2) ; on assiste à un *renversement complet du phénomène d'Hittorf.*

Ces deux faits exigent que l'on se fasse de l'électrolyse une nouvelle image tenant compte essentiellement de l'*hydratation des ions.* Les variations de

concentration aux électrodes sont dues, d'une part à l'électrolyse proprement dite — tout revient en fait au départ d'un nombre différent de molécules

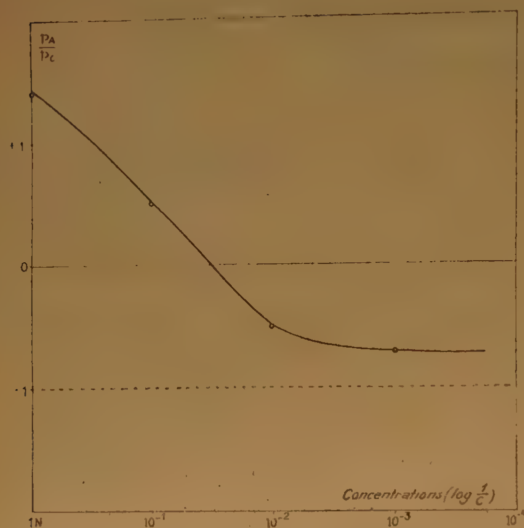


Fig. 2. — Un fait nouveau : l'inversion du phénomène d'Hittorf.

d'électrolyte aux deux électrodes — d'autre part aux transports d'eau d'hydratation par les ions, celle-ci se substituant à la solution. Le volume de chaque compartiment est maintenu constant par un reflux de la solution dans son ensemble.

Pour donner un schéma quantitatif du phénomène, il est nécessaire d'attribuer une certaine individualité à l'ion hydraté. Soient $n_{\pm}$ les nombres de molécules d'eau ainsi fixées pour chaque ion et $N_{\pm}$ les nombres d'ions qui franchissent par seconde la surface limitant le compartiment cathodique de volume V_0 ; N_-ClH y sont électrolysés et $(N_+n_+ - N_-n_-)H_2O$ d'hydratation en ont chassé $nv_0(N_+n_+ - N_-n_-)$ClH, n étant la concentration (nombre de molécules par centimètre cube) et v_0 le volume moyen occupé par une molécule d'eau. Il en résulte au bout du temps t une variation de la concentration cathodique — $(1/V_0)\,[N_- + nv_0\,(N_+n_+ - N_-n_-)]\,t$.

Les $N_{\pm}$ s'expriment en fonction des mobilités $U_{\pm}$ par $N_{\pm} = \rho i n U_{\pm}$, i étant le courant et ρ la résistivité de la solution ; on obtient finalement :

$$p_C = \frac{\rho\, nit}{V_0}\,[U_- + nv_0\,(U_+n_+ - U_-n_-)],$$

$$p_A = \frac{\rho\, nit}{V_0}\,[U_+ - nv_0\,(U_+n_+ - U_-n_-)].$$

Ces formules rendent bien compte des phénomènes observés : le premier terme du crochet, prépondérant aux fortes concentrations, représente l'électrolyse ; le second est, à un facteur près, le flux d'électro-osmose. Comme il est positif pour ClH, p_C est toujours positif et croît avec la dilution ; au contraire, p_A doit s'annuler pour une certaine concentration et devenir négatif.

Partant des données expérimentales, nos équations permettent de calculer la valeur des $\Delta = U_+n_+ - U_-n_-$. Il est préférable d'éliminer l'incertitude existant sur le coefficient commun qui précède chaque crochet, en calculant Δ à partir de la valeur moyenne de $\dfrac{p_A}{p_C}$ pour chaque concentration. On écrira donc :

$$\Delta = \frac{U_+ - U_-\dfrac{p_A}{p_C}}{nv_0\left(1 + \dfrac{p_A}{p_C}\right)}$$

Les valeurs ainsi calculées sont données en Δ_E dans le tableau I.

TABLEAU I

Valeurs comparées des Δ en cm-s/volt-cm. pour l'acide chlorhydrique.

Concentraiton	Δ_E	Δ_{EO}	$\dfrac{\Delta_E}{\Delta_{EO}}$
1 N	0,08	—	—
10^{-1} N	1,6	0,031	51,6
10^{-2} N	60	0,91	66,0
10^{-3} N	1030	15,4	66,8
10^{-4} N	—	183,5	—

Il est intéressant de comparer ces valeurs à celles obtenues dans l'étude de l'osmose électrique (*) ; ces dernières sont reportées en Δ_{EO}. On remarque que les Δ_E sont beaucoup plus grands que les Δ_{EO}. Cependant, il existe entre eux une correspondance précise que l'on a fait ressortir en calculant les valeurs de $\dfrac{\Delta_E}{\Delta_{EO}}$: il est remarquable que ce rapport devienne très sensiblement constant vers les faibles concentrations. Ce résultat est important car il vient à l'appui de l'interprétation que nous avons donnée de ces deux phénomènes dont l'indépendance expérimentale paraît bien évidente.

(*) Voir la précédente communication à ce colloque.

Connaissant les Δ, on pourra calculer les $n_\pm$ en faisant une hypothèse supplémentaire (se donnant, par exemple, la valeur de $(n_+ + n_-)$ ou de $\frac{n_-}{n_+}$) suggérée par des considérations théoriques ou résultant de l'étude d'autres phénomènes. Les résultats sont cohérents lorsque l'on s'adresse aux Δ_{EO}. Il apparaît, au contraire, que les Δ_E conduisent à des nombres dépourvus de sens pour les grandes dilutions ; ils sont trop grands.

L'imperfection de ces premières expériences ne peut justifier un tel écart. Il est probable que le calcul devra être amélioré. Cependant, il faut bien remarquer que nous n'avons pu faire porter notre comparaison que sur un acide, or il est certain que l'image que nous avons donnée de l'hydratation ne saurait s'appliquer à l'ion hydrogène.

Nous allons développer ces expériences pour les solutions salines, dans des conditions très soignées.

DISCUSSION

M. Jolibois. — M. Jolibois fait remarquer d'abord qu'il y a deux choses dans le phénomène de Hittorf suivant les effets chimiques qui apparaissent aux électrodes.

1. Quand il n'y a d'autre phénomène chimique que la décomposition de l'eau (électrolyse de l'acide sulfurique par exemple), il y a purement et simplement transport à une électrode de la substance avec la vitesse de l'ion associé à H ou OH.

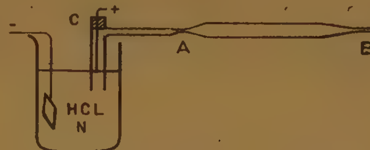
2. Lorsque l'acide ou la base transportés aux électrodes sont susceptibles d'une oxydation ou d'une réduction, il convient de tenir compte du rendement chimique de cette oxydation ou de cette réduction. En milieu dilué, il est généralement plus faible qu'en milieu concentré.

C'est ainsi que l'on peut expliquer la variabilité du phénomène de Hittorf. Ceci m'a donné l'idée à la suite des travaux antérieurement publiés par M. Collet de tenir compte de la manière dont l'électrode est disposée dans le milieu électrolytique.

Il est bien certain que si le dégagement gazeux à l'électrode peut atteindre un grand nombre de molécules du corps dissous, le rendement de ces oxydations ou réductions sera meilleur que si on ne laisse parvenir à l'électrode que la quantité de corps dissous transportée par le déplacement dans le champ de l'ion considéré.

J'ai pour faire cette démonstration réalisé l'expérience suivante mettant en jeu le réactif même étudié par M. Collet (solution de HCl).

Une solution de HCl N est électrolysée au moyen d'une anode constituée par un fil de platine affleurant la surface du liquide. Ce fil est mastiqué en C dans un tube étroit (0,7 cm. de diamètre intérieur). Le gaz obtenu se dégage dans un tube AB de 1,5 cm. de diamètre et de 20 cm. de long. Ce tube est effilé en A et B.



Au bout de cinq heures d'électrolyse avec un courant de 25 milliampères environ, un régime s'est établi et le gaz qui se dégage dans le tube l'a entièrement purgé d'air. Il suffit de sceller en A et B. L'analyse est très facile ; on pèse le tube : 1) plein de gaz ; 2) plein d'une solution étendue de potasse résultant de l'absorption de Cl_2 ; 3) plein d'une solution de pyrogallate de potasse résultant de l'absorption de O_2.

On trouve ainsi que le dégagement d'oxygène de l'électrolyse correspond à 32 % de O_2 (68 % de Cl_2).

Ces nombres n'ont aucune commune mesure avec les nombres classiques obtenus dans une électrolyse d'un type courant. Haber et Grinberg ont fait de telles mesures (*Z. An. Chem.*, t. 16, 1898, p. 21). Ils ont montré que la proportion d'oxygène croît avec la dilution et la densité de courant. Dans les conditions de concentration où nous nous sommes placés N/1, Haber a obtenu des nombres variant avec la densité de courant de 1 à 3 %.

LES MOBILITÉS LIMITES DE QUELQUES IONS SIMPLES EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

par BENTON BROOKS OWEN

Yale University, New Haven, Connecticut

La conductivité électrolytique a toujours été de première importance quand il s'est agi de dépeindre et de comprendre les solutions ioniques. En premier lieu, elle a mené CLAUSIUS et ARRHÉNIUS à postuler l'existence même des ions. Plus tard, elle a fourni une vérification quantitative à la théorie de DEBYE-ONSAGER au sujet des interactions à longue portée entre ions. Il y a tout lieu de croire que la conductivité électrolytique nous rendra un troisième service en nous fournissant avec précision les données expérimentales de base qui permettront de mettre à l'épreuve tout essai valable de théorie des interactions entre ions et solvant. Une telle théorie est attendue avec impatience ; elle sera la prochaine grande étape dans la connaissance des solutions électrolytiques.

Malheureusement, toute théorie des interactions entre ions et solvant doit tenir compte de forces à très faible portée, parce que les distances qui entrent en jeu peuvent être faibles par rapport aux dimensions des ions. Ceci complique énormément le problème, tant du point de vue théorique que du point de vue expérimental ; il nous faudrait connaître, en effet, la « structure fine » des solutions. Nous pouvons être certains que les conséquences d'une telle connaissance seront importantes, mais en même temps qu'il sera très difficile de passer au quantitatif sous la forme d'une théorie. Ce colloque est la preuve de l'intérêt très étendu qu'on porte au sujet et la mise en évidence des progrès qu'on y fait.

Les solutions concentrées ont toujours été populaires dans la recherche expérimentale et elles fournissent quelques surprenants exemples de simplicité [1] toutefois, il est beaucoup plus vraisemblable que ce sont les propriétés limites des ions, à dilution infinie, qui suggèreront, ou finalement imposeront, une théorie satisfaisante des interactions ion-solvant. A dilution infinie, l'interaction ion-ion est complètement absente, et l'on peut ne considérer qu'une sorte d'ion à la fois. Bien que ce soit un grand avantage pour la présentation du problème en termes simples, il impose de sérieuses limitations quant aux genres de données qui pourront être utilisées. Ces limitations demandent examen.

De nombreuses propriétés ioniques peuvent être évaluées à dilution infinie, mais il est évident que certaines d'entre elles ont beaucoup plus de signification que d'autres, physiquement parlant. Trois conditions nécessaires doivent être satisfaites chaque fois que l'on veut évaluer avec précision et sans ambiguïté une propriété limite des ions. Ces conditions sont :

1) Une série de données expérimentales précises à haute dilution.

2) Une théorie, vérifiable par ailleurs, qui puisse fournir l'équation d'une extrapolation correcte.

3) Une base solide, grâce à laquelle la propriété extrapolée, puisse pour un électrolyte donné, être partagée sans équivoque entre ses ions constituants.

Grâce à l'étonnant progrès technique des années récentes et à la vérification méticuleuse et au développement de la théorie de DEBYE-HUCKEL-ONSAGER pour les interactions ioniques à longue portée, l'une ou l'autre des deux premières conditions, ou toutes deux, ont été remplies dans des branches très variées de la recherche. La troisième condition n'est pas remplie si facilement, ni si généralement. On peut montrer que certaines bandes d'absorption, effets catalytiques, etc., sont des propriétés caractéristiques des ions individuels, mais c'est la mobilité qui paraît être la propriété individuelle la plus facile à définir avec clarté en termes expérimentaux. Bien plus, les deux quantités expérimentales, conductivité électrolytique et nombre de transport, à partir desquelles la mobilité est calculée, sont hors-concours pour la manière dont elles satisfont les conditions (1) et (2) pour l'évaluation correcte des propriétés limites des ions. En conséquence, les mobilités limites des ions jouissent d'une position à peu près unique parmi les propriétés dont on peut attendre qu'elles mènent à une compréhension quantitative des interactions ion-solvant.

Dans cette communication, on a rassemblé les résultats de plusieurs séries de mesures précises des conductivités électrolytiques et des nombres de transport, de manière à former un ensemble de données qui permette de calculer une série cohérente de mobilités limites des ions, dans une large gamme de températures. Pour obtenir ce résultat, les halogénures alcalins et l'acide chlorhydrique offrent une série de neuf ions simples. Les conductivités et les nombres de transport de la plupart de ces électrolytes forts typiques ont été mesurés très soigneusement à 25° C par MAC INNES, SHEDLOVSKY et LONGSWORTH à l'Institut Rockfeller de New-York, et trois d'entre eux ont été étudiés entre 15 et 45° par GORDON et ses collaborateurs à Toronto, au Canada. Des mesures ont été faites à Yale sur quatre sels et sur l'acide chlorhydrique, de 5 à 55°, et la gamme couverte par GORDON a été élargie jusqu'à ces températures. A l'exception du très récent travail de VOISINET (2), sur les chlorures de rubidium et de césium, les sources de toutes les données expérimentales sont rassemblées dans le tableau (B-2-1) du livre : *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions* (3). Dans la révision de cette monographie, les données de conductance et de transport de cinq sels et de l'acide chlorhydrique furent utilisées pour évaluer simultanément les paramètres de sept équations (une pour chaque ion) du type :

$$\lambda^{o} = \lambda^{o}(25^{o}) + a(t-25) + b(t-25)^{2} + c(t-25)^{3} \quad (1)$$

Avec cette simple équation cubique, il est facile de rendre compte de l'additivité des mobilités limites des ions et l'utilisation d'une équation comportant plus de quatre paramètres ajustables semble superflue.

Les valeurs de λ^{o} pour chaque électrolyte furent réévaluées à partir des données originales de manière à obtenir le maximum de cohérence dans les étalons primaires de résistance et de température, et dans le traitement mathématique des données. Des valeurs cohérentes des constantes physiques (4), de la constante diélectrique (5), et de la viscosité de l'eau (6) furent utilisées d'un bout à l'autre. L'extrapolation (7) de toutes les données de conductance fut fondée sur l'utilisation de l'équation (8) :

$$\Lambda = \Lambda^{o} - (\alpha^{*}\Lambda^{o} + \beta^{*})\, c^{\frac{1}{2}} + Ac \log c + Bc \quad (2)$$

aux concentrations inférieures à 0,01 normal. Tous les nombres de transport furent extrapolés par la méthode de LONGSWORTH (9). La théorie permet une autre extrapolation (10) : on a montré qu'elle conduit à des valeurs identiques pour les nombres de transport limites des électrolytes en question.

Les résultats de ces calculs, y compris les résultats récents concernant les chlorures de rubidium et de césium, sont présentés dans le tableau I sous la

TABLEAU I

Paramètres de l'équation (1)

	$\lambda^{o}(25^{o})$	a.	$b.10^{2}$	$c\ 10^{4}$
H^{+}	349,85	4,81595	— 1,03125	— 0,7670
Li^{+}	38,64	0,88988	0,44075	— 0,2042
Na^{+}	50,15	1,09160	0,47150	— 0,1150
K^{+}	73,50	1,43262	0,40563	— 0,3183
Rb^{+}	77,81	1,47953	0,38400	— 0,4533
Cs^{+}	77,26	1,44790	0,38250	— 0,2050
Cl^{-}	76,35	1,54037	0,46500	— 0,1285
Br^{-}	78,17	1,54370	0,44700	— 0,2300
I^{-}	76,85	1,50893	0,43750	— 0,2170
$H_{2}0$ (λ_{0}/z)	112,80	2,47667	1,65000	— 0,1667
η^{-1}	111,74	2,56500	1,18000	— 0,8000

forme des valeurs des paramètres de l'équation (1). Les valeurs des conductances limites calculées à partir de ces paramètres concordent, en général, avec les valeurs extrapolées, à ± 0,03 près, à toutes températures. La différence maximum est 0,07, pour le chlorure de césium, ce qui équivaut à moins de 0,06 % de λ^{o}. Pour les nombres de transport, les différences sont 0,0002 en moyenne et 0,0008 au maximum, pour les valeurs calculées par la méthode dite « moving-boundary », et 0,0008 en moyenne et 0,0017 au maximum, pour les valeurs calculées à partir des mesures de forces électromotrices dans les solutions d'acide chlorhydrique. Dans l'évaluation des paramètres de l'équation (2), on a donné moins de poids aux nombres de transport de l'acide chlorhydrique qu'à ceux des sels, parce que le calcul des nombres de transport à partir des forces électromotrices est fondé sur une équation du type :

$$T^{+} = \partial E_{T}/\partial E \quad (3)$$

qui implique une différentiation.

La cohérence des résultats du tableau I apparaît très satisfaisante, surtout quand on considère que les données furent obtenues dans différents laboratoires, à l'aide de plusieurs techniques indépendantes, et par une vingtaine de chercheurs différents. Une telle concordance entre des quantités extrapolées, obtenues à partir de méthodes expérimentales si diverses, telles que mesures de conductivité en courant alternatif ou continu, observation du déplacement d'une surface de séparation (« moving boundaries ») et détermination du taux de variation des forces électromotrices des piles, avec ou sans transport, inspire confiance en la précision absolue des résultats. Les données originales sont certainement précises quant aux étalons physico-chimiques, et les mesures ont été faites à haute dilution. Les

extrapolations ont été faites sur la base d'équations théoriques dont la validité, pour de tels simples électrolytes forts, a été démontrée à maintes reprises. Comme on l'a fait remarquer auparavant, les nombres de transport, dans les systèmes simples en question, peuvent de toute évidence ([9]) être définis avec précision comme propriétés caractéristiques des ions individuels d'un électrolyte. Ainsi, les conditions nécessaires au calcul de propriétés limites univoques et dignes de confiance sont toutes trois remplies. Il ne semble pas déraisonnable d'admettre que les valeurs de λ^0 calculées à partir des paramètres du tableau I représentent, avec une incertitude d'environ 0,05 % des propriétés limites des ions pourvues d'un véritable sens physique.

Les nombres des deux dernières lignes du tableau I demandent explication. La ligne désignée par le symbole η^{-1} contient les valeurs des paramètres d'une équation, semblable à l'équation (1), grâce à laquelle la fluidité de l'eau à n'importe quelle température peut être exprimée en fonction de sa valeur à 25°. Ces paramètres reproduisent entre 5 et 55°, avec une erreur moyenne de 0,1 %, les données relatives à la viscosité de l'eau consignées dans les *International Critical Tables* ([6]). L'erreur maximum est 0,26 % à 40°.

L'avant-dernière ligne du tableau I, correspondant à la formule H_2O, contient aussi les paramètres d'une équation semblable à l'équation (1). Dans ce cas, la quantité représentée occupe une position unique dans le tableau des mobilités limites. Si on utilise la self-diffusion de l'eau dans l'équation :

$$\lambda^0/z = (F^2/RT)\ D^0 \qquad (4)$$

qui relie la self-diffusion et la mobilité d'un ion à dilution infinie, on obtient une quantité λ^0/z qui possède les mêmes dimensions que la mobilité ionique, mais diffère des mobilités habituelles en ce que la charge de la particule en mouvement est zéro. Ainsi, pour l'eau, le produit $(F^2/RT)\ D^0$ peut être interprété comme la limite du quotient λ^0/z quand la valeur z tend vers zéro. Les valeurs de D^0 utilisées dans le calcul de cette quantité furent obtenues par Wang ([11]) à partir de mesures de diffusion en capillaires à l'aide d'indicateurs. Puisque l'indicateur, en l'occurence l'oxygène lourd, était présent en très faible quantité, le milieu dans lequel la diffusion s'effectuait était pratiquement de l'eau pure, et le coefficient de diffusion ainsi obtenu peut être pris comme bonne approximation de la vraie self-diffusion de l'eau. A cause des erreurs de pesées des minuscules prises d'essai d'eau destinées à la détermination de l'oxygène lourd au spectrographe de masse, la marge d'erreur de ces valeurs de D^0 est grande par rapport à celle que donnent les mobilités ioniques. Il faudra se rappeler cela en comparant un peu plus loin les coefficients de température.

Sur la figure 1, les mobilités limites de plusieurs ions sont exprimées graphiquement en fonction de

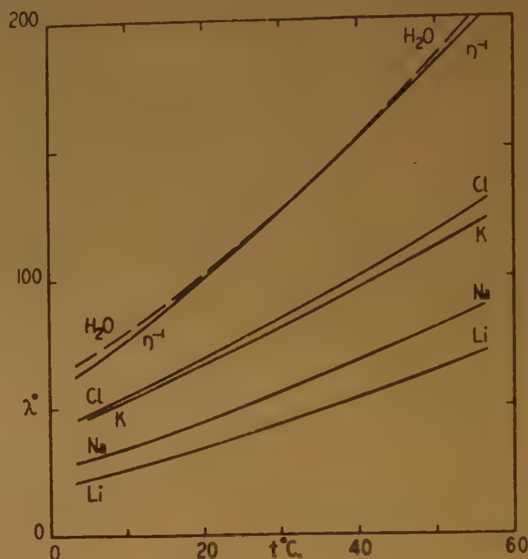


Fig. 1. — Mobilités ioniques limites, λ^0. La courbe en pointillé représente la quantité λ^0/z calculée à partir du coefficient de diffusion de l'eau et η^{-1} est la fluidité de l'eau.

la température. Dans la partie supérieure de la figure, la courbe désignée η^{-1} représente la fluidité de l'eau, et la courbe en pointillé, marquée H_2O, représente la quantité $(F^2/RT)D^0$.

Les mobilités de plusieurs ions sont groupées entre celles des ions potassium et chlore à tel point qu'on ne peut les distinguer clairement à l'échelle de la figure 1. En vue d'élargir cette échelle, et de

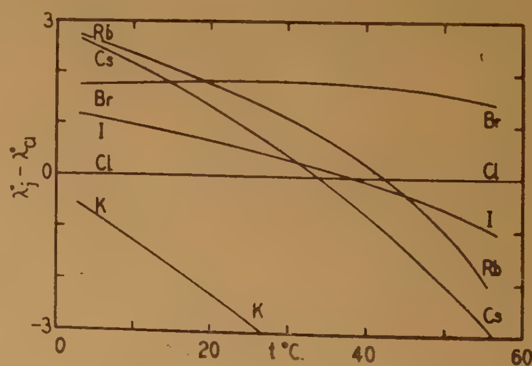


Fig. 2. — Mobilités ioniques limites rapportées à celles de l'ion chlore.

mettre l'accent sur le comportement compliqué de ces ions simples, la différence entre la mobilité de chaque ion et celle de l'ion chlore est exprimée en fonction de la température sur la figure 2.

On voit que plusieurs de ces courbes se coupent à environ 40°, et ces intersections ont lieu tant entre courbes d'ions de même charge qu'entre celles d'ions à charges différentes. Dans l'esprit de la loi de STOKES, cela veut dire que si les ions étaient classés dans l'ordre de leurs rayons effectifs à quelque basse température, l'ordre serait différent à quelque température supérieure. Cela ressort clairement de la comparaison des suites d'ions aux deux extrémités de la figure 2. Les rayons de la loi de STOKES pour les autres ions sont donnés dans le tableau II, où l'on peut voir que, sauf pour l'ion lithium, les rayons de STOKES augmentent avec la température. L'ion

TABLEAU II

Rayons de la loi de STOKES

$$a = 0{,}8147\ \eta^{-1}\ (\lambda^o/z)^{-1}\ \text{angstrom}$$

	5°	15°	25°	35°	45°	55°
H^+	0,215	0,237	0,260	0,285	0,309	0,333
Li^+	2,356	2,357	2,356	2,357	2,352	2,336
Na^+	1,770	1,792	1,815	1,837	1.850	1,850
K^+	1,148	1,194	1,239	1,281	1,318	1,347
Rb^+	1,070	1,122	1,170	1,216	1,257	1,291
Cs^+	1,073	1,127	1,178	1.227	1,268	1,299
Cl^-	1,129	1,159	1,192	1,226	1,253	1,271
Br^-	1,089	1,126	1,165	1,202	1,233	1,256
I^-	1,104	1,144	1,185	1,224	1,257	1,280
H_2O	0,766	0,793	0,808	0,814	0,806	0,798

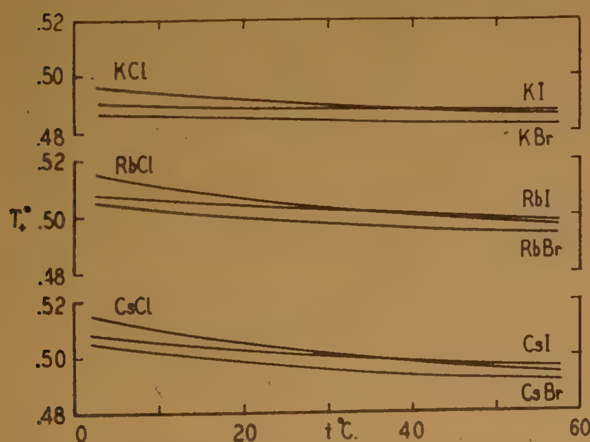


Fig. 3. — Nombre de transports limites de quelques ions positifs dans diverses solutions salines.

lithium est unique en ce que son rayon demeure rigoureusement constant dans une large gamme de températures. Ce tableau II pourrait fournir une base plus large pour l'analyse critique ([13]) des idées courantes au sujet de la solvatation des ions.

On peut voir sur la figure 3 que l'individualité des mobilités en ce qui concerne leur relation à la température entraîne un renversement de l'ordre des nombres de transports des cations pour les chlorures et iodures de potassium, rubidium et césium. A part cela, l'individualité des nombres de transport en ce qui concerne la température ne présente rien de remarquable pour les sels en question. En fait, les diverses courbes de chaque ion halogène sont presque parallèles. Avant de quitter la figure 3, notons qu'au-delà de 40°, pour la totalité de ces neuf solutions salines, les nombres de transport des cations sont inférieurs à 0,5 et continuent à décroître quand la température augmente. Ceci démolit une assertion parfois attribuée à KOHLRAUSCH selon laquelle les nombres de transport tendraient tous vers 1/2 quand la température augmente.

Retournant aux mobilités des ions, il sera profitable d'exprimer les coefficients de température en termes suggérés par la théorie des états transitoires avancée par EYRING ([14]) pour les vitesses de réaction. Quelles que puissent être les imperfections de cette théorie, elle tient au moins quelque compte de la structure fine du milieu, et représente un progrès sur l'interprétation littérale des mobilités en termes de la loi de STOKES. WANG ([12]) a fait remarquer que selon la théorie d'EYRING l'énergie d'activation doit être reliée au coefficient de température de la mobilité ionique par une équation de la forme :

$$\Delta E = -R\, d\,[ln(DT^1 + \gamma)]/\, d\left(\frac{1}{T}\right) \qquad (5)$$

où l'exposant γ possède une valeur comprise entre 0 et — 1/2. Sans pouvoir attribuer à γ sa valeur définitive, on peut réécrire ainsi l'équation (5) :

$$\Delta E = (1 + \gamma)\, RT + RT^2\ \frac{\partial\, ln\, \lambda^o}{\partial T} \qquad (6)$$

et limiter l'attention au dernier terme. Pour les données qui sont ici en question, ce terme est de cinq à huit fois plus grand que la valeur maximum de $(1 + \gamma)RT$. De plus, γ dépend du quotient des « partition functions » des états activé et normal, des ions, ou molécules, dont l'activation est à l'origine de la mobilité, et γ devrait être assez insensible à la nature des ions, sauf dans le cas de l'ion hydrogène. En suite de quoi, l'ordre dans lequel les ions se classent, s'il est question de leur grandeur quant au dernier terme à droite de l'équation (6), devrait être le même que leur ordre quant à leur énergie d'acti-

vation, Δ E. Les valeurs de ce terme sont rassemblées dans le tableau III et exprimées graphiquement en fonction de la température sur la figure 4. Les courbes se suivent à peu près parallèlement, mais on remarque des exceptions. L'intersection des courbes du rubidium et du césium, à 40°, est certainement réelle, mais leur intersection à 5° pourrait être mise en question parce qu'elle a lieu à l'extrémité de la gamme de validité des équations mobilité-température, à partir desquelles la dérivation fut effectuée. En tout cas, la comparaison de la figure 4 et des figures 1 et 2 suggère que, en tant qu'expression de l'interaction ion-solvant, la dérivée $\partial \ln \lambda^o/\partial T$ est une plus simple fonction des propriétés des ions que λ^o elle-même.

TABLEAU III

$$\frac{RT^2}{1000}\left(\frac{\partial \ln \lambda^o}{\partial T}\right) \text{ kcal/mole}$$

	5°	15°	25°	35°	45°	55°
H^+	3,158	2,743	2,431	2,180	1,964	1,767
Li^+	4,651	4,347	4,067	3,823	3,610	3,420
Na^+........	4,511	4,128	3,844	3,625	3,452	3,310
K^+	4,053	3,714	4,442	3,217	3,024	2,852
Rb^+	3,900	3,613	3,358	3,131	2,924	2,729
Cs^+	3,905	3,565	3,310	3,110	2,946	2,808
Cl^-	4,332	3,878	3,563	3,334	3,160	3,020
Br^-	4,172	3,779	3,487	3,262	3,080	2,927
I^-	4,136	3,752	3,468	3,247	3,070	2,920
H^2O	3,945	3,939	3,877	3,797	3,713	3,633

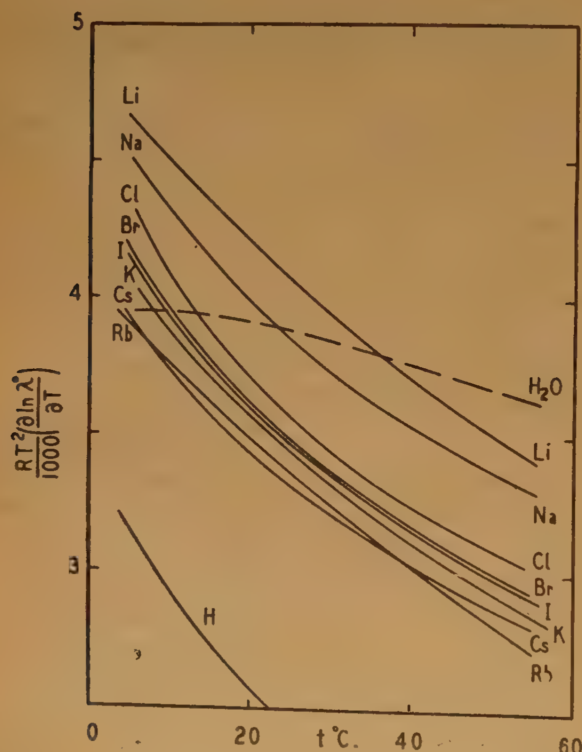


Fig. 4. — Coefficients de température des mobilités ioniques limites. La courbe en pointillé représente la quantité λ^o/z calculée à partir du coefficient de diffusion de l'eau.

En conclusion, quelques remarques prudentes peuvent être faites en ce qui concerne les courbes pointillées de l'eau. La figure 4 indique qu'à environ 35°, les énergies d'activation des cations augmentent quand les rayons cristallographiques diminuent du césium au lithium, et que l'énergie d'activation du lithium tend vers celle de l'eau pure. Cette remarque a été faite par WANG [12] dans un des articles de son intéressante série sur la self-diffusion, mais toute conclusion valide à partir de cette observation devrait être capable de rendre compte de la permutation du rubidium et du césium au-delà de 40°. Il ne faudrait pas cependant donner complet crédit, sans autres garanties, à ce comportement remarquable de la courbe de l'eau, parce que celle-ci, dans la figure 4, suivrait de tout près celle du lithium, si dans la figure première la courbe de l'eau se conformait à celle de η^{-1}. Un tel changement dans la courbe de l'eau correspondrait à une diminution de 5 % pour D^o à la plus basse température ; tenu compte des conditions peu favorables à l'analyse par indicateur dans lesquelles WANG a travaillé, l'erreur possible de ses valeurs pour D^o pourrait être de cet ordre.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. F. SCOTT. — *J. Phys. Chem.*, 1931, **35**, 3379. Cf. ref. (3), p. 256.
(2) W. E. VOISINET Jr. — *Thèse*, Yale University, 1951.
(3) H. S. HARNED et B. B. OWEN. — *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, Mc Graw-Hill, New-York, 1950.
(4) R. T. BIRGE. — *Rev. Mod. Phys.*, 1941, **13**, 233.
(5) J. WYMAN Jr et E. V. INGALLS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 1182.
(6) *International Critical Tables*, Mc Graw-Hill, New-York, 1931, V, p. 10.
(7) B. B. OWEN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1393.
(8) L. ONSAGER et R. M. FUOSS. — *J. Phys. Chem.*, 1932, **36**, 2689.
(9) L. G. LONGSWORTH. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 2741.
(10) T. SHEDLOVSKY. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 845.
(11) J. H. WANG. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 4181.
(12) J. H. WANG. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 1612.
(13) Cf. par exemple, E. DARMOIS : La solvatation des ions, *Mém. Sc. Phys.*, 1946, n° 48.
(14) S. GLASSTONE, K. J. LAIDLER et H. EYRING. — *The Theory of Rate Processes*, Mc Graw-Hill, New-York, 1941, p. 516 et suivantes.

DISCUSSION

M. Bockris. — Dans le calcul des énergies d'activation que M. Owen nous a donné, il y a un terme $(1 + \gamma)RT$, où γ est un complexe de « partition functions » ; le Prof. Owen a négligé ce terme dans ses calculs de l'énergie d'activation. Cela me semble dangereux, ce terme dépendant de T (partie à cause de RT, partie à cause de la variation de γ) et sa valeur étant 10-30 % de l'énergie totale d'activation.

De plus, je doute que la mobilité de l'eau, calculée d'après les résultats de la diffusion de l'eau dans l'eau, soit une quantité ayant une signification. Une des raisons pour mon opinion est que nous ne savons rien sur l'entité en mouvement dans les expériences de diffusion ; cela peut être une molécule ou un essaim de molécules. Il semble fondamentalement incorrect d'appeler λ_0/z une mobilité de l'eau, parce que, d'après ses dimensions, ce devrait être un volume. Ainsi, dans la théorie des diélectriques, figure la polarisabilité α qui a les dimensions d'un volume. Excepté dans des cas très simples, où les preuves sont nombreuses, on ne pourrait cependant conclure que α soit égal au volume moléculaire de l'unité la plus simple de la structure.

M. Owen peut-il nous dire quelque chose au sujet de son interprétation des variations de l'énergie d'activation avec la température ? Pensant que ces variations ne deviendront pas plus simples si on se sert de la « partition function », on peut conclure qu'elles sont peu communes. Une interprétation générale devrait faire intervenir la disparition de la structure « quartz » de l'eau ; il est clair qu'un ion solvaté peut progresser plus facilement dans la solution si la structure réticulaire est remplacée par celle contenant des molécules simples. Ce remplacement semble être complet à 80 ou 90°, de sorte que les énergies d'activation devraient être constantes *au-dessus* de cette température si la décroissance observée est due à un changement de structure.

Si on considère la différence dans les variations de l'énergie d'activation observées pour Li, Na, K, avec celles de Cs et Rb, il est utile de se rappeler le concept de nombre d'hydratation primaire, c'est-à-dire ces molécules qui sont attachées à l'ion dans la première couche coordonnée et qui accompagnent l'ion dans son mouvement brownien. Ce nombre est zéro pour Cs et Rb.

M. Owen. — C'est la difficulté de définition du processus d'activation et par là de γ, qui m'a conduit à restreindre mon attention au terme $RT^2 (\partial \ln \lambda_0/dT)$. Je n'ai pas cherché à calculer Δ E. Il est à noter que l'addition d'un quelconque des termes 1/2 RT ou RT qui correspondent aux valeurs extrêmes de γ ne modifierait pas beaucoup l'allure générale de la figure 4.

Je regrette d'avoir suggéré d'appeler la quantité $(F^2/RT)D^0$ la « mobilité » de l'eau. Jusqu'à ce qu'un nom moins sujet à objection soit proposé, considérez λ_0/z pour l'eau en fonction de l'équation (4) et ignorez ma suggestion.

Je n'ai donné aucune interprétation du processus d'activation ; j'espérais que les résultats que j'ai présentés stimuleraient une telle interprétation de la part des spécialistes des théories physicochimiques. Je suis content de voir que M. Bockris a déjà réagi, montrant son intérêt en cette matière.

M. Darmois. — Les nombres donnés dans la communication de M. Owen sont *très précis* et doivent permettre de dégager dès maintenant des résultats concernant l'interaction solvant-ions.

Si on fait le rapport des valeurs du tableau III à 5 et 55, on trouve :

H^+	Li^+	Na^+	K^+	Cl^-	I^-
1,78	1,36	1,36	1,43	1,44	1,42

Ces ions se classent certainement en trois groupes : 1) H^+ ; 2) Li^+ et Na^+ ; 3) $K^+ Cl^- I^-$.

Le deuxième groupe concernerait les ions hydratés à constitution constante (voir les rayons de Stokes du tableau II. Le troisième groupe concerne les ions appelés » antistokes » par Mlle Sutra (*Thèse*, 1946).

L'ion H^+ est à part. Si on lui applique la théorie que nous avons donnée antérieurement, on calcule sa conductibilité par $\Lambda = K l T^{-1/2}$; $\frac{1}{\Lambda}\frac{d\Lambda}{dT} = \frac{1}{l}\frac{dl}{dT} - \frac{1}{2T}$; on peut voir numériquement que le terme $\frac{1}{2T}$ est très faible ; la variation relative de Λ est donc sensiblement celle de l. Le tableau suivant donne des nombres proportionnels à $\frac{1}{\Lambda}\frac{d\Lambda}{dT}$ aux différentes températures.

	5°		15°		25°		35°		45°		55°
$\frac{1}{\Lambda}\frac{d\Lambda}{dT}$	40		33		27		23		19,6		16
Différ. premières		7		6		4		3,4		3,6	

La variation rapide de la différence au début est probablement en relation avec la modification de la structure de l'eau au-dessus du point de fusion. Aux températures plus élevées et *probablement à partir de* 40_0, il s'agirait de la dilatation habituelle.

M. Owen. — Les remarques de M. Darmois sont intéressantes ; comme ce sont des observations plutôt que des questions ou des critiques, elles n'appellent aucune réponse de ma part.

M. Kortüm. — Je voudrais souligner l'idée de M. Owen que des mesures précises de la conductibilité en solutions étendues peuvent donner des conclusions relatives à la solvatation des ions. Nous avons trouvé que l'inclinaison limite des droites d'Onsager diffère nettement de l'inclinaison théorique, même pour des sels 1 — 1 en solution aqueuse, toutes les fois *qu'un* des ions est très gros, c'est-à-dire peu hydraté. Par exemple, ClLi et le picrate de $N(C_2H_5)_4$ donnent l'inclinaison théorique, alors que le picrate de Li donne une inclinaison trop faible.

De même, le picrate de Li dans les mélanges eau-éthanol donne des discordances très caractéristiques pour l'inclinaison limite (Kortüm et Weller, *Z. Naturforschg.*, 1951). Cela veut dire que le terme d'électrophorèse de la relation d'Onsager demande une correction dans ce cas.

M. Owen. — Les remarques de M. Kortüm concernant l'écart de Λ pour le picrate de lithium aux grandes dilutions sont intéressantes ; j'espère que les mesures seront étendues à d'autres sels composés d'ions de tailles très différentes.

Je crois que les preuves existent que l'équation d'Onsager est satisfaisante à la limite pour les halogénures alcalins et l'acide chlorhydrique, de sorte que, au moins pour ces électrolytes, l'équation (2) est le meilleur guide actuellement connu pour l'extrapolation.

M. Haïssinsky. — Il est intéressant de noter que les mobilités indiquées par le Professeur Owen pour les anions ne varient pratiquement pas avec leurs dimensions, tandis que celles des cations varient du simple au double. Cette différence cependant ne doit pas être attribuée à la différence du signe de la charge, car en regardant de plus près, les données on s'apperçoit que dans le cas des cations également, seuls Li^+ et Na^+ ont des mobilités bien moindres que les autres. Je pense que ce comportement est à rapprocher de la variation des énergies d'hydratation (E) avec le rayon ionique (r). En traçant, en effet, E en fonction de l/r (Verwey), on voit que les points pour les quatre anions F^-, Cl^-, Br^- et I^- se trouvent sur une droite, tandis

que Cs^+, Rb^+ et K^+ sont situés sur une autre droite et que Na^+ et plus encore Li^+ en sont écartés.

Je voudrais noter d'autre part que les mesures d'autodiffusion de Wang ont été faites sur le solvant pur. Il serait intéressant de déterminer le même coefficient (D_{H_2O}) sur des solutions concentrées. Il est probable que les valeurs trouvées seraient différentes.

Il faut, enfin, souligner que les valeurs données pour l'eau dans la deuxième colonne du tableau I et calculées d'après l'équation (4) d'Einstein ne sont pas λ^o, mais λ^o/ε et elles ont donc une signification différente, vu l'hypothèse faite sur ε ($\rightarrow 0$).

M. Owen. — J'ai demandé que l'on écrive l'expression λ^o/ε juste après H_2O dans le tableau I pour profiter de la remarque finale de M. Haïssinsky et pour être d'accord en quelque sorte avec la critique de M. Bockris.

M. Prigogine. — Je crois que n'importe quel modèle dans lequel la particule qui migre est H^+ ou D^+, donnera la même dépendance avec la masse que celle indiquée par M. Darmois à partir du modèle de Drude. La présence de la masse au dénominateur résulte en effet directement du théorème classique de l'équipartition de l'énergie.

M. Darmois. — La théorie présentée à propos du proton des solutions aqueuses n'a été appliquée jusqu'ici qu'à l'eau. Nous ne prétendons pas que l'ion H_3O^+ n'existe pas, mais seulement qu'on ne le trouve pas dans l'eau.

M. Klemm. — Est-il possible de donner une explication du fait expérimental (fig. 4), que l'énergie d'activation augmente, si le poids atomique diminue ?

M. Owen. — Bien que je ne donne pas ce qui suit pour une « explication », on peut noter que l'observation que l'énergie d'activation augmente si le P.A. diminue, est compatible avec l'idée que l'activation implique un travail contre les forces ion-solvant, lesquelles augmentent avec la densité de la charge des ions, et donc avec le poids atomique.

THERMODYNAMIQUE DE LA MATIÈRE DANS UN CHAMP ÉLECTROMAGNÉTIQUE

par I. PRIGOGINE
Faculté des Sciences de l'Université Libre de Bruxelles

RÉSUMÉ

La thermodynamique de la matière dans un champ électromagnétique est étudiée à l'aide, d'une part, des équations du champ de MAXWELL et de l'autre des bilans de la thermodynamique des phénomènes irréversibles (bilan de la matière, de la quantité de mouvement, de l'énergie et de l'entropie). La forme de la production d'entropie est indiquée. En particulier, l'auteur indique les conditions d'équilibre thermodynamique de la matière sous l'influence d'un champ électromagnétique non uniforme. Celles-ci se réduisent aux conditions usuelles dans le cas des systèmes électrochimiques (uniformité des potentiels électrochimiques) et dans le cas des systèmes électrostatiques (diélectrique entre les plaques d'un condensateur).

---

1. — La thermodynamique de la matière dans un champ électromagnétique est généralement développée dans quelques cas particuliers simples. Ainsi, si nous faisons abstraction du champ magnétique, les deux cas étudiés par GUGGENHEIM dans son récent ouvrage (1) sont d'une part le cas des systèmes « *électrochimiques* » contenant des particules chargées, mais dans lesquels on ne tient pas compte de l'effet de la polarisation de la matière et le cas des systèmes « *électrostatiques* » qui correspondent à un diélectrique non conducteur placé entre les plaques d'un condensateur. Il est facile de calculer, dans ces deux cas, les conditions thermodynamiques qui régissent la distribution d'équilibre de la matière (dans le premier cas, c'est l'uniformité des potentiels électrochimiques)

Il est clair que les conditions d'équilibre thermodynamique correspondant à ces deux cas doivent être deux cas particuliers d'une relation thermodynamique plus générale permettant de calculer la distribution de matière dans un champ électrique quelconque.

On peut ainsi espérer obtenir des relations qui s'appliquent aussi au cas de la double couche, dans laquelle nous avons, d'une part, des particules chargées et de l'autre de la matière (ions et dipôles) polarisée par le champ électrique élevé qui y règne. C'est la raison pour laquelle nous avons, avec la collaboration de M. MAZUR et de M. DEFAY, cherché à reprendre cette question. Je donnerai ici quelques indications sur la méthode utilisée et les résultats obtenus. Les calculs détaillés seront publiés dans les mémoires originaux (*).

Une seconde raison pour laquelle nous avons entrepris ce travail, c'est qu'il importe, nous semble-t-il, de donner à la thermodynamique de la matière dans un champ électromagnétique, une forme locale valable pour chaque élément de volume en particulier. De cette manière, on peut parler de grandeurs telles que le potentiel chimique en un point déterminé et on peut le rattacher aux valeurs prises en ce point par les variables concentrations, température... Si, pour commencer, on intègre sur tout le volume dans lequel les champs sont différents de zéro, on ne peut plus donner aux grandeurs thermodynamiques qu'un sens global et on ne peut plus les rattacher à la structure de chaque partie du système. Ce serait comme si, lors de l'étude d'un système liquide-vapeur, on se refusait de parler de potentiels chimiques de chaque phase en particulier, mais seulement de sa valeur commune relative à l'équilibre. Cette manière de faire ne permet ni de rattacher le potentiel chimique à l'état physico-chimique de chaque phase, ni de rattacher la vaporisation ou la liquéfaction à la différence entre les potentiels chimiques dans les deux phases.

Une étude locale est d'ailleurs plus conforme aux idées modernes sur la théorie des champs, suivant lesquelles le comportement de chaque élément de volume peut être analysé en termes des grandeurs caractéristiques du champ qui y règne.

2. — La méthode suivie est essentiellement celle que j'ai utilisée dans mon *Etude thermodynamique*

(*) Les résultats obtenus seront publiés dans le *Bull. Acad. Roy. Blg.* (*Cl. Sc.*) et dans *Physica* (1952).

des phénomènes irréversibles ([2]) chap. VIII, § 3). Nous avons, en premier lieu, les grandeurs électromagnétiques, champ électrique et magnétique $\vec{E}$ et $\vec{H}$, inductions électrique et magnétique $\vec{D}$, $\vec{B}$ densité électrique $\rho_{el.}$ et densité de courant électrique $\vec{Y}$. Ces grandeurs obéissent aux équations classiques de MAXWELL du champ électromagnétique que nous n'écrirons pas ici. Notons seulement que ces grandeurs représentent déjà des moyennes prises sur des grandeurs microscopiques et ont un sens macroscopique précis ([3]). Nous avons encore à considérer la polarisation électrique définie par :

$$4\pi\vec{\mathfrak{P}} = \vec{D} - \vec{E} \tag{2.1}$$

Introduisons la constante diélectrique définie par :

$$\vec{D} = \varepsilon\vec{E} \tag{2.2}$$

Nous aurons alors pour la polarisation électrique :

$$\vec{\mathfrak{P}} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} = \varkappa\vec{E} \tag{2.3}$$

où $\varkappa$ est la susceptibilité électrique.

Nous prendrons, par contre, la magnétisation égale à zéro, c'est-à-dire que nous poserons :

$$\vec{H} = \vec{B} \tag{2.4}$$

Rappelons aussi que les champs électrique et magnétique peuvent être exprimés à l'aide du potentiel scalaire φ et du potentiel vecteur $\vec{A}$, grâce aux relations classiques :

$$\left\{\begin{aligned} \vec{E} &= -\operatorname{grad}\varphi - \frac{1}{c}\frac{\partial\vec{A}}{\partial t} \\ \vec{H} &= \operatorname{rot}\vec{A} \end{aligned}\right. \tag{2.5}$$

Le second groupe de grandeurs que nous avons à considérer est formé par les quantités qui rentrent dans les différents bilans (ou théorèmes de conservation) de la thermodynamique. Nous avons ainsi à considérer les bilans de la quantité de mouvement, de l'énergie et de l'entropie.

Entre ces deux catégories de quantités, le pont est établi par les forces pondéromotrices exercées par le champ électromagnétique sur la matière. Celles-ci rattachent la source de la quantité de mouvement de la matière aux grandeurs électromagnétiques. Les forces pondéromotrices se réduisent dans un système sans polarisation électrique, à la force de LORENTZ :

$$\vec{\mathcal{F}}_\gamma = \rho_\gamma z_\gamma\left(\vec{E} + \frac{\vec{\omega}_\gamma}{c}\times\vec{H}\right) \tag{2.6}$$

$\vec{\mathcal{F}}_\gamma$ est la force (par unité de volume) exercée sur le constituant γ ; ρ_γ est la densité de ce constituant ($= \delta\, m_\gamma/\delta\, V$) et z_γ sa charge par unité de masse.

Discutons d'abord ce cas particulièrement simple, puis au paragraphe 4, nous examinerons brièvement le cas des systèmes polarisés.

3. — Considérons rapidement les différents bilans qui correspondent au cas sans polarisation (2.4) et dès lors à l'expression (2.6) de la force pondéromotrice. Nous ne donnerons ici que de brèves indications en renvoyant pour plus de détails à ([2]) et aux mémoires originaux.

a) *Bilan massique.*

La conservation de la masse est exprimée par :

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = -\operatorname{div}\rho\vec{\omega} \tag{3.1}$$

où ρ est la densité totale ($= \Sigma\rho_\gamma$) et $\vec{\omega}$ la vitesse barycentrique $\left(\frac{\Sigma'\rho_\gamma\vec{\omega}_\gamma}{\Sigma\rho_\gamma}\right)$. En absence de réaction chimique, on obtient, en outre, pour chaque constituant :

$$\rho\frac{d N_\gamma}{d t} = -\operatorname{div}\rho_\gamma\vec{\Delta}_\gamma \tag{3.2}$$

avec $N_\gamma = \rho_\gamma/\rho$, $\vec{\Delta}_\gamma = \vec{\omega}_\gamma - \vec{\omega}$ et :

$$\frac{d}{dt} \equiv \frac{\partial}{\partial t} + \vec{\omega}.\operatorname{grad} \tag{3.3}$$

$\frac{d}{dt}$ est la dérivée totale le long du mouvement barycentrique.

b) *Bilan de la quantité de mouvement.*

En utilisant (2.5), l'équation de la dynamique du milieu continu peut s'écrire :

$$\rho\frac{d\vec{\omega}}{dt} = \rho\, z\left[\vec{E} + \frac{\vec{\omega}}{c}\times\vec{H}\right] + \frac{\vec{i}}{c}\times\vec{H}\text{-}\operatorname{grad}p \tag{3.4}$$

où ρz ($= \Sigma\rho_\gamma z_\gamma$) est la charge électrique totale par unité de volume, $\vec{i}$ le courant électrique de conduction défini par :

$$\vec{i} = \Sigma\, z_\gamma\,\rho_\gamma\,\vec{\Delta}_\gamma \tag{3.5}$$

et p la pression hydrostatique.

En multipliant (3.4) scalairement par $\vec{\omega}$, nous obtenons le bilan de l'énergie cinétique macroscopique (par unité de volume) du système $l_v = \frac{1}{2}\rho\omega^2$;

$$\frac{\partial l_v}{dt} + \mathrm{div}\, l_v \vec{\omega} = \rho z \vec{E} . \vec{\omega} - \vec{i} . \left(\frac{\vec{\omega}}{c} \times \vec{H} \right) - \vec{\omega} . \mathrm{grad}\, p \tag{3.6}$$

c) *Bilan de l'énergie.*

La conservation de l'énergie totale est exprimée de manière générale par une équation de la forme :

$$\frac{\partial u_v}{\partial t} = - \mathrm{div}\, \vec{\Phi} \tag{3.7}$$

où u_v est l'énergie totale par unité de volume et $\vec{\Phi}$ un flux énergétique. La relation (3.7) exprime que la dérivée locale de l'énergie totale est entièrement déterminée par la divergence du flux énergétique, à l'exclusion de tout terme « source ». L'énergie totale se décompose ici en :

$$u_v = e_v + l_v + \frac{1}{8\pi}(E^2 + H^2) \tag{3.8}$$

où e_v est la densité de l'énergie interne et $\frac{1}{8\pi}(E^2+H^2)$ l'énergie électromagnétique par unité de volume. Quant au flux, nous pourrons l'écrire sous la forme :

$$\vec{\Phi} = e_v \vec{\omega} + l_v \vec{\omega} + p \vec{\omega} + \vec{W} + \frac{c}{4\pi}(\vec{E} \times \vec{H}) \tag{3.9}$$

Ce flux comprend donc un flux de convection, un flux lié au travail mécanique à la surface, le flux calorifique $\vec{W}$ et le flux de Poynting de l'énergie électromagnétique.

En portant (3.8) et (3.9) dans (3.7) et en utilisant (3.6) et les équations de Maxwell, on trouve le bilan de l'énergie interne, que l'on peut mettre sous la forme :

$$\frac{de}{dt} = \frac{dq}{dt} - p\frac{dv}{dt} + \vec{i}\left(\vec{E} + \frac{\vec{\omega}}{c} \times \vec{H}\right) \tag{3.10}$$

où e est l'énergie interne par unité de masse, $\frac{dq}{dt}$ la chaleur reçue par unité de masse et $v = 1/\rho$.

d) *Bilan de l'entropie.*

Dans les systèmes sans polarisation, l'entropie ne dépend, tout comme en absence de champ électromagnétique, que de l'énergie interne, du volume et de la composition. Le bilan de l'entropie peut aussi s'obtenir à partir de la formule de Gibbs :

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{T}\frac{de}{dt} + \frac{p}{T}\frac{dv}{dt} - \Sigma \frac{\mu_\gamma}{T}\frac{dN_\gamma}{dt} \tag{3.11}$$

μ_γ est le potentiel chimique (par unité de masse) du constituant γ. La formule (3.11) peut s'écrire sous la forme d'un bilan (cf. 2) et donne alors pour la production d'entropie :

$$\sigma = \vec{W} . \mathrm{grad} \frac{1}{T} + \sum_\gamma \frac{1}{T} \left\{ z_\gamma \left(\vec{E} + \frac{\vec{\omega}}{c} \times \vec{H} \right) - T\, \mathrm{grad} \frac{\mu_\gamma}{T} \right\} \rho_\gamma \vec{\Delta}_\gamma \geq 0 \tag{3.12}$$

A l'équilibre mécanique $(d\vec{\omega}/dt = 0)$ et thermodynamique $(\sigma = 0)$, on a :

$$T = \text{uniforme} \tag{3.13}$$

et :

$$z_\gamma \left(\vec{E} + \frac{\vec{\omega}}{c} \times \vec{H} \right) - \mathrm{grad}\, \mu_\gamma = 0 \tag{3.14}$$

En absence de mouvement d'ensemble $(\vec{\omega} = 0)$ et dans le cas d'un potentiel vecteur $\vec{A}$ indépendant du temps (cf. 2.5), les conditions (3.14) prennent la forme plus simple :

$$\mathrm{grad}\,(\mu_\gamma + z_\gamma \varphi) = 0 \quad \text{ou} \quad \mathrm{grad}\, \tilde{\mu}_\gamma = 0 \tag{3.15}$$

où $\tilde{\mu}_\gamma$ est le potentiel électrochimique $(= \mu_\gamma + z_\gamma \varphi)$.

La méthode que nous avons suivie dans ce paragraphe est bien une *méthode locale* qui n'introduit que des grandeurs ayant en chaque point un sens bien déterminé. Cette méthode s'étend évidemment au cas où nous avons à tenir compte de la polarisation électrique ou magnétique. Avant de passer à ce cas, examinons de plus près la signification des potentiels chimiques et électrochimiques.

4. — Récrivons l'expression (3.12) de la production d'entropie en nous plaçant directement dans le cas d'une température uniforme.

$$T\sigma = \sum_\gamma \left\{ z_\gamma \left(\vec{E} + \frac{\vec{\omega}}{c} \times \vec{H} \right) - \mathrm{grad}\, \mu_\gamma \right\} \rho_\gamma \vec{\Delta}_\gamma \geq 0 \tag{4.1}$$

Transformons cette expression en utilisant les potentiels électrochimiques (cf. 3.15). On obtient (cf. 2.5) :

$$T\sigma = \sum_\gamma \left\{ -\frac{z_\gamma}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + z_\gamma \frac{\vec{\omega}}{c} \times H - \operatorname{grad} \tilde{\mu}_\gamma \right\} \rho_\gamma \vec{\Delta}_\gamma \geq 0 \qquad (4.2)$$

Ce n'est que dans des cas particuliers (par exemple, $\vec{\omega} = 0$ et $\vec{A}$ indépendant de t) que l'on peut amalgamer les grandeurs électromagnétiques et le potentiel chimique dans le seul potentiel électrochimique $\tilde{\mu}_\gamma$. De telles conditions ne peuvent être réalisées d'ailleurs que pour un choix approprié du système des coordonnées (ainsi seule la valeur de $\vec{E} + \frac{\vec{\omega}}{c} \times \vec{H}$ a un sens invariantif, chacun des termes $\vec{E}$ et $\frac{\vec{\omega}}{c} \times \vec{H}$ dépend du système des coordonnées utilisé, cf. [4]).

Il faut observer de plus que chacun des termes qui apparaissent dans les formules (4.1) et (4.2) peut être déterminé au moins conceptuellement par des expériences physiques. Ainsi, le champ électrique $\vec{E}$ est, même *dans le cas d'un diélectrique polarisé,* lié directement au travail nécessaire pour déplacer une charge électrique.

En ce qui concerne la *mesure effective* de ces quantités, observons que : *a)* les conditions d'équilibre dans un champ électrostatique ne permettent que de déterminer $\tilde{\mu}_\gamma$ (cf. 3.15), GUGGENHEIM [1]; *b)* l'emploi de l'équation de la dynamique (3.4) dans laquelle apparaît $\vec{E}$ mais non $\tilde{\mu}_\gamma$ permet au moins en principe, de déterminer séparément $\vec{E}$ dans le cas de milieu présentant une densité de charge différente de zéro (*) (DE GROOT et TOLHOEK [5]).

5. — Considérons maintenant l'influence de la polarisation de la matière. La méthode utilisée au paragraphe 3 peut être étendue à ce cas à condition de modifier la force pondéromotrice qui n'est plus donnée par la force de LORENTZ (2.6). En gros, la force pondéromotrice contiendra maintenant en plus une contribution provenant de l'inhomogénéité du champ agissant sur les particules polarisées. Cette contribution est analogue à la force exercée dans un champ inhomogène sur un dipôle.

Nous ne pouvons donner plus de détails ici et nous nous contenterons d'indiquer des formules plus générales qui remplacent (3.11) et (3.12). A la place de (3.11), on trouve pour la différentielle totale de l'entropie :

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{T}\frac{de}{dt} + \frac{p}{T}\frac{dv}{dt} - \vec{E}\frac{d\vec{p}}{dt} - \sum_\gamma \frac{\mu_\gamma}{T}\frac{dN_\gamma}{dt} \qquad (5.1)$$

Ici :

$$\vec{p} = \frac{\vec{\mathfrak{P}}}{\rho} \qquad (5.2)$$

est la polarisation par unité de masse. En passant à l'énergie libre, il est facile de calculer la contribution du champ au potentiel chimique. On trouve :

$$\mu_\gamma = \mu_\gamma^0 + \frac{1}{2}\mathfrak{P}\left(\frac{\partial E}{\partial \rho_\gamma}\right)_{\mathfrak{P}T} = \mu_\gamma^0 - \frac{1}{2}E^2\left(\frac{\partial \chi}{\partial \rho_\gamma}\right)_T \qquad (5.3)$$

La contribution du champ électrique est analogue à celle qui apparaît lors de l'étude d'un diélectrique entre les plaques d'un condensateur ([1]). Pour la production d'entropie, on trouve à la place de (3.12), en supposant la température uniforme :

$$T\sigma = \sum \left\{ z_\gamma \left(\vec{E} + \frac{\vec{\omega}}{c} \times \vec{H}\right) - \operatorname{grad} \mu_\gamma \right\} \rho_\gamma \vec{\Delta}_\gamma \geq 0 \qquad (5.4)$$

Dans le cas d'un champ électrostatique, on a ainsi la condition :

$$z_\gamma \vec{E} - \operatorname{grad} \mu_\gamma = 0$$

ce qui, en vertu de (5.3), nous donne :

$$\mu_\gamma^0 - \frac{1}{2}E^2\left(\frac{\partial \chi}{\partial \rho_\gamma}\right)_T + z_\gamma \varphi = \text{uniforme}$$

C'est la condition d'équilibre thermodynamique de la matière dans le champ électrique le plus général. A côté de la contribution $z_\gamma \rho$ apparaît également une contribution due à la polarisation de la matière. Le sens de cette contribution sera d'enrichir, entre deux ions de même valence, celui qui est le plus polarisable dans les régions où le champ est le plus

(*) Pour une discussion plus approfondie du potentiel électrochimique, cf. les mémoires annoncés.

intense. Il est encore prématuré de décider si cette contribution joue un rôle important dans la structure des doubles couches.

RÉFÉRENCES

(1) E. A. Guggenheim. — *Thermodynamics*, North Holland Publ. Comp., Amsterdam, 1949.

(2) I. Prigogine. — *Etude thermodynamique des phénomènes irréversibles*, Desoer, Liége, 1947.

(3) L. Rosenfeld. — *Theory of Electrons*, North Holland Publ. Comp., Amsterdam, 1950.

(4) A. Sommerfeld. — *Elektrodynamik*, Akad. Verlags., Leipzig, 1949.

(5) S. R. de Groot et H. A. Tolhoek, Proc. Konin, Nederl. Akad., (1951) série B, vol. 54, 1.

DISCUSSION

M. Bockris. — Mes remarques sur la communication de M. Prigogine doivent être faites sans avoir le manuscrit sous les yeux ; en conséquence, il est possible que je n'aie pas entièrement compris ses raisonnements. Je voudrais lui demander comment il tient compte des forces-images dans son traitement du potentiel électrochimique d'un ion. L'énergie due à ces forces pour le cas d'un ion s'approchant d'un métal peut être considérable et il ne semble pas qu'elle figure dans l'expression écrite. Naturellement, elle n'est pas inclue dans l'énergie de polarisation du diélectrique.

Peut-être M. Prigogine voudra-t'il nous dire, à part la difficulté provenant de la force-image, s'il considère que ses équations ont résolu la difficulté classique de division du potentiel électrochimique *en deux termes*, ou si cette division n'a seulement qu'une signification secondaire.

M. Prigogine. — La méthode des images force est simplement un moyen de calculer le potentiel et le champ dans le cas électrostatique. Il me semble certain que la contribution des « images-électriques » apparaît donc dans la partie du potentiel chimique qui dépend explicitement du potentiel φ et du champ E.

SUR UNE DÉFINITION THERMODYNAMIQUE DES COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ IONIQUES RAPPORTÉS A UN ÉLECTROLYTE DE RÉFÉRENCE

par M. G. VALENSI

SOMMAIRE

L'énergie libre d'une solution d'ions peut être exprimée au moyen des potentiels chimiques des électrolytes qu'elle contient, aisément reliables à leurs tensions de vapeur respectives. Mais même en solution infinement diluée, la loi d'HENRY ne saurait fournir le passage aux concentrations correspondantes. En prenant la loi tonométrique de RAOULT comme base empirique, il est montré que la relation de DUHEM-MARGULES permet d'évaluer l'énergie libre, non au moyen des concentrations des électrolytes, mais au moyen de celles des ions qu'ils libèrent. Il subsiste toutefois un groupement de constantes représentant les potentiels chimiques normaux des électrolytes. La décomposition de chacune d'elles en deux autres respectivement caractéristiques de l'anion et du cathion est démontrée possible, moyennant le choix d'un électrolyte de comparaison conventionnel. Dès lors, l'expression de l'énergie libre d'une solution idéale d'ions ne diffèrera en rien de celle relative à l'énergie libre d'une solution idéale de non-électrolytes et la validité de la loi d'action de masses, appliquée en termes de concentrations aux réactions ioniques d'un milieu idéal, s'en déduit rigoureusement. Si la solution n'est pas infiniment diluée, l'on peut encore successivement faire apparaître le coefficient d'activité de chaque électrolyte, puis, tenant compte de l'électrolyte de comparaison, le décomposer en un produit de deux facteurs respectivement caractéristiques de l'anion et du cathion. Ainsi se trouvent définis, d'une manière doublement relative mais sans aucune hypothèse, les coefficients individuels d'activité des ions. Le choix de l'électrolyte de référence est, en général, omis en raison de son caractère arbitraire, car toute variation réelle d'une phase conductrice peut se traduire en produits d'activités qui en sont indépendants. Quand des besoins spéciaux sollicitent cependant la mesure individuelle de l'activité d'un ion quelconque, il devient indispensable de se référer à un électrolyte spécifié. En discutant la nature des approximations impliquées par la méthode standard de détermination des pH, il est montré que la convention implicitement faite (électrolyte KCl) correspond à l'hypothèse de MAC-INNES, égalisant en tout milieu les coefficients d'activité des ions chlore et potassium.

Introduction.

En sus des complications que soulève sa signification théorique (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7), la notion de potentiel chimique μ_i^φ d'un ion i dans une phase φ pose, pour le moins expérimentalement, un problème actuellement insoluble du fait de l'inaccessibilité de la différence de potentiel électrique entre deux milieux différents (8).

Ni l'activité absolue au sens de GUGGENHEIM (9) :

$$\lambda_i^\varphi = e^{\mu_i^\varphi/RT} \tag{1}$$

ni l'activité relative d'un ion, au sens de LEWIS (10) :

$$a_i^\varphi = \frac{\lambda_i^\varphi}{\lambda_i^\circ} \tag{2}$$

(λ_i° étant l'activité absolue de i dans un état de référence conventionnel) ne sont donc mesurables. En particulier, la définition du pH d'une phase (11), aujourd'hui admise malgré les réserves de CLARK (12), apparaît inapplicable et deux questions peuvent se poser : que détermine-t-on par la méthode habituelle, basée sur la tension de la cellule :



$$H_2,\ Pt \;\Big|\; X \;\Big|\; \begin{matrix} KCl \\ \textit{saturé} \end{matrix} \;\Big|\; Hg_2Cl_2,\ Hg \qquad ?$$

Un simple nombre, lié à la mesure effectuée par une relation algébrique arbitraire, ont récemment répondu HARNED et OWEN (13).

Ne serait-il pas cependant opportun de définir une grandeur, expérimentalement accessible, et susceptible de jouer le rôle actuellement prêté au pH ? D'une manière plus générale, une convention spéciale confèrerait-elle un sens à la fois expérimental et théorique à l'activité d'un ion i ? L'on sait que MAC INNES (14) avait admis, *a priori*, l'identité en tout milieu des coefficients d'activité (rapport de l'activité à la concentration) des ions chlore et potassium, ainsi que l'usage fait par G. N. LEWIS (15) de cette hypothèse. Mais HARNED (16) a dénoncé son caractère arbitraire et montré que toute hypothèse analogue impliquait la même consistance par rapport aux critères expérimentaux (17).

Le présent mémoire propose donc une systématisation qui, dans l'ordre inverse pour plus de clarté, semble répondre rationnellement à ces deux questions

Energie libre d'une solution d'ions.

A température et pression constantes, l'énergie libre G d'une phase peut s'exprimer au moyen des

potentiels chimiques μ et des nombres de moles n, soit de ses *constituants effectifs* i, soit de ses *constituants indépendants* j, par l'une ou l'autre des relations :

$$G = \sum_{(i)} n_i \mu_i \ (3) \ ; \ G = \sum_{(j)} n_j \mu_j \qquad (4).$$

Compte tenu de la liaison imposée par sa neutralité électrique, les constituants indépendants d'une solution d'ions, sont, en sus du solvant s, non pas les ions i, mais les électrolytes j dont ils proviennent ([1], [18], [19]). Indépendamment de la signification du potentiel chimique d'un ion, il est donc toujours possible d'adopter une expression du type (4), dans laquelle les potentiels chimiques de tous les composants indépendants neutres j (non électrolytes ou électrolytes) se définissent par la relation habituelle ([20]) :

$$\mu_j = \left| \frac{\partial G}{\partial n} \right|_{T,P,n}$$

Pour les électrolytes, il est parfois commode de faire aussi usage du *potentiel chimique équivalent* : $\overline{\mu}_j = \frac{\mu_j}{z_j}$ (z_j = nombre de liaisons polaires dans la molécule entière). Ainsi, un *théorème fondamental* peut déjà être établi :

La différence des potentiels chimiques équivalents de deux électrolytes homoioniques d'une même solution est indépendante de l'ion commun.

Symbolisons en effet par (A, B) (A, B′) et (A′, B) (A′, B′) deux couples d'électrolytes homoioniques qui ne diffèrent que par l'ion commun. L'apport d'un équivalent de (A, B) et d'un équivalent de (A′, B′) modifie la solution comme l'apport d'un équivalent de (A, B′) et d'un équivalent de (A′, B). D'où :

$$\overline{\mu}_{A,B} + \overline{\mu}_{A',B'} = \overline{\mu}_{A,B'} + \overline{\mu}_{A',B}$$

ou

$$\overline{\mu}_{A,B} - \overline{\mu}_{A,B'} = \overline{\mu}_{A',B} - \overline{\mu}_{A',B'} \qquad \text{(c.q.f.d.)}.$$

Ceci étant, que j soit un électrolyte ou un non-électrolyte, hormis quelques rares cas de hautes pressions gazeuses, comme dans une étude de Hainsworth et collaborateurs ([21]) sur l'électrode à hydrogène à 1.000 atmosphères, l'approximation des gaz parfaits permet de poser :

$$\mu_j = RT \operatorname{Log} p_j + \mu_j^1 \qquad (5)$$

(p_j tension de vapeur saturante de j ; μ_j^1 = potentiel chimique de j sous pression gazeuse propre de un atmosphère). D'où l'expression générale de l'énergie libre de la phase :

$$G = \sum_{(j)} n_j RT \operatorname{Log} p + \sum_{(j)} n_j \mu^1 \qquad (6)$$

Solutions diluées idéales.

Quelle que soit la forme exacte de la loi liant chaque p_j à la concentration correspondante, nous appellerons ici *solution diluée idéale* une solution suffisamment diluée pour que l'on puisse ne considérer, s'il s'agit d'un corps dissous, que le premier terme du développement de Mac Laurin.

G. N. Lewis ([22]) a fait remarquer l'extrême simplicité de la supposition extra-thermodynamique qui suffit à traiter les cas des non-électrolytes, pour lesquels ce premier terme est du premier degré (loi d'Henry) :

$$\left(\frac{\partial p_j}{\partial m_j}\right)_0 \neq {0 \atop \infty} \qquad (m = \text{molalité de } j) \qquad (7)$$

Mais (7) est en défaut pour un électrolyte fort (A, B), générateur de a cathions et b anions par mole, les $(a + b - 1)$ premières dérivées étant alors nulles et le premier terme de Mac-Laurin de degré $(a + b)$.

Cette constatation se fonde expérimentalement sur la généralité de la loi tonométrique de Raoult aux très faibles concentrations ([20]). L'on a alors, en effet :

$$p_s = p_s^\circ N_s$$

(p_s = tension de vapeur du solvant ; p_s° = tension de vapeur pour le solvant pur ; N_s = fraction molaire *effective* du solvant, c'est-à-dire calculée d'après les quantités de constituants effectifs et non pas de constituants indépendants). D'où selon (5):

$$\mu_s = RT \operatorname{Log} N_s + RT \operatorname{Log} p_s^\circ + \mu_s' \qquad (8).$$

Appliquons la relation de Duhem-Margulès, sous la forme déduite de (4), à une portion contenant 1.000 g. de solvant de solution très diluée d'un électrolyte (A, B) complètement dissocié :

$$m_s \, d\mu_s + m_{A,B} \, d\mu_{A,B} = 0.$$

D'où d'après (8) :

$$d\mu_{A,B} = -\frac{m_s}{m_{A,B}} RT \frac{dN_s}{N_s} = \frac{m_s}{m_{A,B}} RT \frac{dN_A + dN_B}{N_s},$$

ce que l'on peut écrire, puisqu'en solution très diluée, m_A et m_B sont négligeables en regard de m_s :

$$d\mu_{A,B} = \frac{m_s}{m_{A,B}} RT \frac{dm_A + dm_B}{m_s} = RT \frac{a \, dm_{A,B} + b \, dm_{A,B}}{m_{A,B}}$$

et en intégrant :

$$\mu_{A,B} = (a + b)\ \mathrm{RT}\log m_{A,B} + \mu^{o}_{A,B} \qquad (9)$$

La comparaison de (9) à (5) donne bien (c.q.f.d.) :

$$p_{A,B} = p^{o}_{A,B}\ m_{A,B}^{a+b} \qquad (10)$$

Mais (10) n'est en principe applicable qu'à une solution idéale totalement dissociée d'un seul électrolyte. On peut considérer que c'est un cas particulier de la forme plus générale :

$$p_{A,B} = \frac{p^{o}_{A,B}}{a^{a}\ b^{b}}\ m_{A}^{a}\ m_{B}^{b} \qquad (11)$$

dans laquelle se trouvent explicitées les concentrations effectives des deux ions de l'électrolyte (A, B), qu'il soit seul ou accompagné même d'électrolytes homoioniques, qu'il soit totalement ou partiellement dissocié dans la solution idéale. (11) est en effet susceptible d'une interprétation cinétique directe : par unité de surface et toutes autres conditions égales (en particulier si la phase liquide est toujours pratiquement le solvant pur, condition des solutions idéales), la vitesse de condensation du constituant indépendant j est proportionnelle à sa pression gazeuse p_j tandis que sa vaporisation peut admettre une molécularité égale au nombre de particules dissoutes se rencontrant sur la surface pour engendrer une particule gazeuse, soit 1 pour un non-électrolyte et $(a + b)$ pour un électrolyte. L'égalisation des vitesses, à l'équilibre, conduit donc à la loi d'Henry pour les non-électrolytes et à (11) pour les électrolytes.

Ce raisonnement montre que les électrolytes faibles ne font pas exception. Mais pour eux, la loi d'Henry demeure, en outre, applicable à la partie non dissociée et l'on peut donc tout aussi bien écrire :

$$p_{A,B} = p_{AB} = p^{o}_{AB}\ m_{AB} \qquad (12)$$

Les indices ici adoptés distinguent par la présence ou l'absence d'une virgule entre le symbole du cathion et celui de l'anion, l'électrolyte considéré dans son ensemble, de sa partie non dissociée.

En combinant (5) et (11), l'on obtient :

$$\mu_{A,B} = a\ \mathrm{RT}\log m_{A} + b\ \mathrm{RT}\log m_{B} + \mu^{o}_{A,B} \qquad (13)$$

En combinant (5) et (12), l'on obtiendrait aussi :

$$\mu_{A,B} = \mathrm{RT}\log m_{AB} + \mu^{o}_{AB} \qquad (14)$$

Il apparaîtra ultérieurement utile de mettre en évidence deux constantes, respectivement caractéristiques du cathion A et de l'anion B, au lieu de la constante unique $\mu^{o}_{A,B}$, caractéristique de l'électrolyte (A, B). Pour cela, faisons choix d'un *électrolyte de comparaison* A′ B′ absolument quelconque et posons, par simple convention :

$$\begin{cases} \bar{\mu}^{o}_{A} = \bar{\mu}^{o}_{A,B'} - \frac{1}{2}\,\bar{\mu}^{o}_{A',B'} & (15) \\ \bar{\mu}^{o}_{B} = \bar{\mu}^{o}_{A',B} - \frac{1}{2}\,\bar{\mu}^{o}_{A',B'} & (16) \end{cases}$$

L'électrolyte de comparaison étant fixé, $\bar{\mu}^{o}_{A}$ et $\bar{\mu}^{o}_{B}$ sont bien des constantes respectivement caractéristiques des ions A et B. Il en sera de même des constantes apparentées définies par :

$$\begin{cases} \mu^{o}_{A} = |z_{A}|\,\bar{\mu}^{o}_{A} & (17) \\ \mu^{o}_{B} = |z_{B}|\,\bar{\mu}^{o}_{B} & (18) \end{cases}$$

(z_A, z_B = électrovalences des ions A et B).

Appliquons cependant le théorème fondamental à la solution fictive contenant simultanément, chacun sous la molalité unité, les ions A, B, A′, B′ des deux couples d'électrolytes homoioniques (A, B) (A, B′) et (A′ B) (A′ B′) :

$$\bar{\mu}^{o}_{A,B} = \mu^{o}_{A,B'} + \bar{\mu}_{A',B} - \bar{\mu}^{o}_{A',B'}$$

ou selon (15 et (16) :

$$\bar{\mu}^{o}_{A,B} = \bar{\mu}^{o}_{A} + \bar{\mu}^{o}_{B},$$

et selon (17) et (18), en remarquant que $z_{A,B} = a\,|z_A| = b\,|z_B|$,

$$\mu^{o}_{A,B} = a\,\mu^{o}_{A} + b\,\mu^{o}_{B}$$

ce qui réalise la décomposition recherchée, et permet d'écrire (13) :

$$\mu_{A,B} = a(\mathrm{RT}\log m_{A} + \mu^{o}_{A}) + b(\mathrm{RT}\log m_{B} + \mu^{o}_{B}) \quad (19).$$

L'on peut maintenant exprimer l'énergie libre d'une phase en fonction des molalités de tous ses constituants effectivement dissous. Pour cela, distinguons provisoirement, en sus du solvant s, les molécules entières h' et les molécules h dissociées en a_h cathions h_+ et b_h anions h_-. Décomposons le nombre de moles n_j de chaque électrolyte faible en une somme $n_j = n_{h'} + n_h$ de moles non dissociées et de moles dissociées. Exprimons par (14) le potentiel chimique des premières et par (19) celui des secondes (dans le but d'obtenir des écritures symétriques et bien que ces deux potentiels chimiques soient égaux). Remplaçons dans (4) :

$$G = n_s\,\mu_s + \sum_{(h')}(n_{h'}\,\mathrm{RT}\log m_{h'} + n_{h'}\,\mu^{o}_{h'}) + \sum_{(h)}(n_h\,a_h\,\mathrm{RT}\log m_{h+} + n_h\,a_h\,\mu^{o}_{h+}) + \sum_{(h)}(n_h\,b_h\,\mathrm{RT}\log m_{h-} + n_h\,b_h\,\mu^{o}_{h-}).$$

S'il y a des constituants indépendants homoioniques, il pourra y avoir des groupes de termes d'iso-indices

en chacune des variables $\log m_{h+}$, $\log m_{h-}$, μ^o_{h+}, μ^o_{h-}. Ils se résoudront en termes uniques de coefficients respectifs.

$$n_{h+} = \Sigma \mid n_h a_h \mid_{h+} \quad \text{ou} \quad n_{h-} = \Sigma \mid n_h b_h \mid_{h-}$$

Et comme la symétrie par rapport à chacun des constituants effectivement dissous deviendra ainsi complète, l'on pourra ne plus distinguer leur nature et écrire, comme on l'aurait immédiatement écrit pour une phase non conductrice :

$$G = n_s \mu_s + \sum_{(i)} (n_i \mathrm{RT} \log m_i + n_i \mu_i^o) \qquad (20)$$

Tenant compte aussi de la phase gazeuse g, l'on aurait enfin pour l'énergie libre de *l'ensemble des phases* d'un système idéal (à distinguer de l'énergie libre totale de ce système dans les cas de localisations importantes aux interfaces) :

$$G = \sum_{(\varphi)} n_s^\varphi \mu_s^{o\varphi} + \sum_{(\varphi)} \sum_{(i)} (n_i^\varphi \mathrm{RT} \log m_i^\varphi + n_i^\varphi \mu_i^{o\varphi}) + \sum_{(i)} (n_i^g \mathrm{RT} \log p_i^g + n_i^g \mu_i^{!g}) \qquad (21)$$

étant bien entendu que parmi les constituants effectifs i de la phase gazeuse, les ions sont toujours en quantités négligeables.

(21) justifie d'une manière claire la validité de la loi d'action de masses, en termes de concentrations, pour les réactions d'ions d'un milieu idéal, puisqu'elle résulte de l'égalité de l'énergie libre initiale et de l'énergie libre finale, quand cette réaction avance virtuellement d'un « dedonder » (selon l'appellation proposée par M. Piontelli) à l'équilibre. Cette remarque paraît d'autant plus opportune que la légitimité en cause avait autrefois suscité de prudentes réserves ([23]), dont l'abandon ne fut jamais étayé.

Solutions réelles.

Les activités absolue et relative d'un constituant indépendant j d'une solution sont respectivement définies (à l'indice près) par (1) (2). L'activité relative, ou simplement activité a_j, seule ordinairement considérée, nécessite une convention de milieu de référence. Deux conventions distinctes sont utilement adoptées, selon qu'il s'agit de la partie non dissociée h' ou de la partie dissociée h d'un même électrolyte (A, B).

Pour la première, tout comme pour un non-électrolyte autre que le solvant, le milieu de référence est une solution idéale fictive de molalité 1 en AB. D'où d'après (1) :

$$\mu_{AB} = \mathrm{RT} \log \lambda_{AB} \qquad (22)$$

$$\mathrm{RT} \log \lambda^o_{AB} = \mu^o_{AB} \qquad (23)$$

en ajoutant membre à membre et appliquant (2) :

$$\mu_{AB} = \mathrm{RT} \log a_{AB} + \mu^o_{AB} \qquad (24)$$

La comparaison à (14) montre que l'activité tend vers la molalité aux grandes dilutions et que le *coefficient d'activité* défini par :

$$\gamma_{AB} = a_{AB} / m_{AB}$$

tend vers 1 sous les mêmes conditions. Dans une solution réelle, on aura donc :

$$\mu_{AB} = \mathrm{RT} \log m_{AB} + \mathrm{RT} \log \gamma_{AB} + \mu^o_{AB} \qquad (25)$$

Pour la seconde, le milieu de référence est une solution idéale fictive de molalité 1 en A et en B. D'où :

$$\mathrm{RT} \log \lambda^o_{A,B} = \mu^o_{A,B} = a\, \mu^o_A + b\, \mu^o_B \qquad (27)$$

La comparaison à (19) montre que $a_{A,B}$ tend vers $m^a\ m^b$ aux grandes dilutions et que le coefficient d'activité défini par :

$$\gamma_{A,B} = \frac{a_{A,B}}{m^a\ m^b}$$

tend vers 1 sous les mêmes conditions. Dans une solution réelle, on aura donc :

$$\mu_{A,B} = a\, \mathrm{RT} \log m_A + b\, \mathrm{RT} \log m_B + \mathrm{RT} \log \gamma_{A,B} + a\, \mu^o_A + b\, \mu^o_B \qquad (28)$$

Ici encore, il serait utile de transformer le paramètre $\gamma_{A,B}$ propre à l'électrolyte (A, B) selon deux autres respectivement propres aux ions A et B. Faisons donc à nouveau appel à l'électrolyte de comparaison (A', B') et écrivons, selon (28), en tenant toujours compte des doubles identités $z_{A,B} = a \mid z_A \mid = b \mid z_B \mid$

$$\left\{\begin{aligned}
\bar{\mu}_{A,B} &= \frac{\mathrm{RT}}{|z_A|} \log m_A + \frac{\mathrm{RT}}{|z_B|} \log m_B + \frac{\mathrm{RT}}{z_{A,B}} \log \gamma_{A,B} + \frac{\mu^o_A}{|z_A|} + \frac{\mu^o_B}{|z_B|} \\
\bar{\mu}_{A,B'} &= \frac{\mathrm{RT}}{|z_A|} \log m_A + \frac{\mathrm{RT}}{|z_{B'}|} \log m_{B'} + \frac{\mathrm{RT}}{z_{A,B'}} \log \gamma_{A,B'} + \frac{\mu^o_A}{|z_A|} + \frac{\mu^o_{B'}}{|z_{B'}|} \\
\bar{\mu}_{A',B} &= \frac{\mathrm{RT}}{|z_{A'}|} \log m_{A'} + \frac{\mathrm{RT}}{|z_B|} \log m_B + \frac{\mathrm{RT}}{z_{A',B}} \log \gamma_{A',B} + \frac{\mu^o_{A'}}{|z_{A'}|} + \frac{\mu^o_B}{|z_B|} \\
\bar{\mu}_{A',B'} &= \frac{\mathrm{RT}}{|z_{A'}|} \log m_{A'} + \frac{\mathrm{RT}}{|z_{B'}|} \log m_{B'} + \frac{\mathrm{RT}}{z_{A',B'}} \log \gamma_{A',B'} + \frac{\mu^o_{A'}}{|z_{A'}|} + \frac{\mu^o_{B'}}{|z_{B'}|}
\end{aligned}\right.$$

Appliquons le théorème fondamental aux deux couples homoioniques (A, B) (A, B′) et (A′, B) (A′, B′). Il vient :

$$\frac{\log \gamma_{A,B}}{z_{A,B}} - \frac{\log \gamma_{A,B'}}{z_{A,B'}} = \frac{\log \gamma_{A',B}}{z_{A',B}} - \frac{\log \gamma_{A',B'}}{z_{A',B'}} \quad (29)$$

Nous poserons *par définition des coefficients d'activité ioniques, comparativement à l'électrolyte (A′, B′)* :

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\log \gamma_A}{|z_A|} &= \frac{\log \gamma_{A,B'}}{z_{A,B'}} - \frac{1}{2}\frac{\log \gamma_{A',B'}}{z_{A',B'}} \quad (30) \\ \frac{\log \gamma_B}{|z_B|} &= \frac{\log \gamma_{A',B}}{z_{A',B}} - \frac{1}{2}\frac{\log \gamma_{A',B'}}{z_{A',B'}} \quad (31) \end{aligned} \right.$$

En additionnant membre à membre (30)-(31) et en comparant à (29),

$$\frac{\log \gamma_{A,B}}{z_{A,B}} = \frac{\log \gamma_A}{|z_A|} + \frac{\log \gamma_B}{|z_B|}$$

ou encore :

$$\log \gamma_{A,B} = a \log \gamma_A + b \log \gamma_B \; ; \; \gamma_{A,B} = \gamma_A^a \, \gamma_B^b$$

Ainsi, avons-nous obtenu la transformation recherchée, ce qui permet d'écrire (28) :

$$\mu_{A,B} = a(RT \log m_A + RT \log \gamma_A + \mu_A^\circ) + b(RT \log m_B + RT \log \gamma_B + \mu_B^\circ) \quad (32).$$

Dans l'expression (4) de l'énergie libre de la phase, les termes en RT log γ_i relatifs à un même ion *i* vont alors se grouper, exactement comme s'étaient précédemment groupés et se grouperont à nouveau les termes en RT log m_i et les termes en μ_i°. L'on obtiendra donc :

$$G = n_s\mu_s + \sum_i n_i\,(RT \log m_i + RT \log \gamma_i + \mu_i^\circ) \quad (33)$$

Si par définition, on appelle maintenant *activité d'un ion comparativement à l'électrolyte (A′, B′) le produit* $a_i = m_i\,\gamma_i$, l'énergie libre de l'*ensemble des phases d'un système*, s'obtiendra en remplaçant le second terme de (21) par :

$$G_2 = \sum_{(\varphi)} \sum_{(i)} (n_i^\varphi \; RT \log a_i^\varphi + n_i^\varphi \; \mu_i^{\circ\varphi}) \quad (34)$$

L'intérêt de (34) est de ne contenir que des paramètres propres aux constituants effectivement dissous, bien qu'il n'ait pas été nécessaire de définir le potentiel chimique d'un ion. La loi d'action des masses, en termes d'activités comparatives, s'en déduit immédiatement pour une réaction ionique quelconque.

Il n'est pas superflu de remarquer que dans l'énergie libre d'une phase, toujours électriquement neutre (les charges non compensées se localisant aux interfaces), les termes en RT log a_i sont obligatoirement transformables selon des RT log a_j, dont la définition n'exige pas le choix d'un électrolyte de comparaison. Seuls de tels couplages ou produits d'activités ioniques seront fournis expérimentalement, puisque les variations effectivement imposables aux phases conductrices respectent leurs neutralités internes respectives. La spécification de l'électrolyte de comparaison peut donc, en général, être omise, sauf si des besoins spéciaux, tels que l'évaluation du pH, sollicitent la séparation d'une activité ionique.

En théorie, cet électrolyte pourrait être fort ou faible. En pratique, seul le choix d'un sel indifférent offre des ressources expérimentales suffisamment étendues, car la molalité de l'ion de comparaison adjoint à l'ion considéré, intervient dans le calcul, et hormis des cas exceptionnels, elle n'est connue que si les ions de comparaison ne s'associent ni entre eux ni avec d'autres particules de la solution. Ainsi, la définition du pH selon PRIGOGINE et DEFAY [24], qui revient à choisir le solvant comme électrolyte de comparaison, est inapplicable malgré son élégance. Par contre, l'hypothèse de MAC-INNES [14] qui revient à choisir KCl comme électrolyte de comparaison ne soulève, *a priori*, pas d'objection.

Mesure potentiométrique des pH.

La standardisation la plus récente de la mesure des pH (13) consiste, comme il a été dit, à former la cellule à *jonction saline* :



Indépendamment de toute signification localisée attachée à la tension dite de jonction, TAYLOR [25] a clairement montré que la tension totale d'une telle cellule a une valeur thermodynamiquement exprimable au moyen de produits d'activités. Ce point étant acquis, lorsqu'il passe réversiblement 1 $\mathcal{F}$ de gauche à droite à l'intérieur, la variation de l'énergie libre peut s'écrire :

$$\Delta G = -2{,}3\,RT\,pH + \mu_H^\circ + RT \log a_{Cl}^c + \mu_{Cl}^\circ + \mu_{Hg}^\circ - \tfrac{1}{2}\mu_{H_2}^\circ - \mu_{HgCl}^\circ + RT \int_X^C \sum_{(i)} \frac{t_i}{z_i}\, d \log a_i \quad (35),$$

les t_i représentent les nombres de transport respectifs des ions *i*, variables selon l'endroit, et z_i leurs électrovalences, en grandeur et en signe. Cette expression est valable quel que soit l'électrolyte de comparaison qui permettrait de préciser les coefficients d'activité ou les constantes ioniques. Mais les valeurs séparées des divers termes correspondants se modifieraient avec ce choix. Ainsi, le prétendu potentiel de jonc-

tion, censé exprimé par l'intégrale, serait lui-même soumis à ce choix. L'on peut encore écrire (35) :

$$\Delta G = \Delta G^{o} - 2{,}3\, RT\, pH + RT \log a_{cl}^{c} + RT \int_{X}^{C} \sum_{(i)} \frac{ti}{zi}\, d \log a_i \qquad (36),$$

ΔG^{o} représentant l'énergie libre normale de la réaction :



$$1/2\, H_2 + HgCl \rightarrow Hg + H^+ + Cl^-$$

L'étalonnage de l'électrode au calomel consiste en l'évaluation de $\Delta G^{o} + RT \log a_{cl}^{c}$. Dans les travaux les plus modernes ([26], [27]), cette constante a été obtenue en extrapolant jusqu'à force ionique nulle dans le compartiment X, la valeur de $\Delta G + 2{,}3\, RT\, pH$, résultant de la mesure de la tension totale et de la concentration (devenant identique à l'activité, sous force ionique nulle) des ions hydrogène introduits dans ce même compartiment. Ceci suppose donc que l'intégrale s'évanouit dans l'extrapolation et il en est bien très approximativement ainsi, sous une condition essentielle : *les activités ioniques doivent être référées à KCl comme électrolyte de comparaison.* En effet, quand la force ionique devient nulle dans le compartiment X, seuls les ions K^+ et Cl^- participent au transport, et ils sont partout à concentrations égales. Mais ils ne seront partout à activités égales que si $\gamma_{cl} = \gamma_k$, c'est-à-dire si KCl est l'électrolyte de comparaison choisi. Tenant compte alors de l'égalité très approchée des mobilités de ces deux ions, imposant dans les mêmes conditions $t_{cl} = t_k = \frac{1}{2}$, on voit que les deux différentielles égales et de signes contraires, sous le signe $\int$ de (36), s'annulent dans l'opération d'étalonnage.

Une constante exacte pour l'électrode au calomel n'entraîne cependant pas *ipso-facto* une valeur exacte du pH obtenu par la méthode standard dans toutes autres conditions que celles de l'extrapolation à la force ionique nulle. Il n'en serait ainsi que si l'on pouvait démontrer que l'intégrale est *toujours* nulle. Or, il n'en est certainement rien, bien que l'on puisse en général préjuger de sa valeur pratiquement faible, si KCl est l'électrolyte de comparaison choisi. Tout d'abord les termes propres à K^+ et Cl^- s'éliminent comme plus haut, chaque fois qu'il n'y a initialement excès dans le compartiment X d'aucun de ces deux ions par rapport à l'autre : l'égalité de leurs mobilités qui détermine leurs coefficients de diffusion, entraîne encore en effet l'égalité en tout endroit à la fois de leurs activités et de leurs nombres de transport (qui ne sont plus alors 1/2). Il reste à examiner les termes relatifs aux ions du milieu X, qui impliquent, dans leur ensemble, une compensation du même genre, mais beaucoup moins complète, surtout si un ion rapide (H^+ ou OH^-) est abondant. Mais chaque terme p de l'intégrale, envisagée individuellement, est en outre petit en valeur absolue. Ecrivons le en effet :

$$\int_{X}^{C} \frac{t_p}{|z_p|}\, d \log a_p = \int_{X}^{C} \frac{c_p V_p}{\sum_{(i)} |z_i|\, c_i\, v_i}\, d \log a_p$$

(V_i = mobilité de l'ion i ; c_i = sa molarité). Dès que, s'éloignant de l'électrode à hydrogène, l'on pénètre dans des régions riches en KCl, la part de transport par l'ion p devient minime. Dans les régions qui les précèdent, a_p a l'ordre de grandeur de c_p ; de ce simple fait, la diminution de c_p est déjà plus brutale que celle de $\log a_p$. Mais l'influence du dénominateur croissant avec l'accumulation progressive de KCl, accélère bien davantage la chute de t_p.

Conclusion.

Ainsi les deux questions posées dans l'introduction ont-elles reçu réponses. Les subtilités que pourraient soulever, comme presque tous les raisonnements de la thermodynamique, la systématisation ici proposée, ne sont pas méconnues. Un certain nombre en sont cependant discutées dans le mémoire plus complet qui a été présenté en août 1951, à Berne, à l'occasion de la troisième réunion du C.I.T.C.E., dont les comptes rendus paraîtront incessamment (MANFREDI, Milan, éditeur).

(Laboratoire de Chimie Minérale
de la Faculté des Sciences de Poitiers).

BIBLIOGRAPHIE

(0) I. PRIGOGINE. — *Communication au présent colloque.*

(1) H. S. HARNED et B. B. OWEN. — *The physical chemistry of Electrolytic solutions*, Reinhold, New-York (1950), p. 7.

(2) J. N. BRONSTED. — *Zeits. Phys. chem.*, 143 (1929), p. 301.

(3) E. A. GUGGENHEIM. — *Journ. Phys. Chem.*, 33 (1929), p. 842 ; 34 (1930), p. 1540. *Thermodynamics*, North Holland pubsh. Co, Amsterdam (1950), p. 331.

(4) E. LANGE. — *Compt. Rend. 2e réunion C.I.T.C.E.*, Tamburini, Milan (1950), p. 319.

(5) R. PIONTELLI. — *Compt. Rend. 2e réunion C.I.T.C.E.*, Tamburini, Milan (1950), p. 346.

(6) S. R. DE GROOT. — *Thermodynamics of irreversible processes*, North Holland pubsh. Co, Amsterdam (1951), p. 181.

(7) S. R. DE GROOT et H. A. TOLHOEK. — *Proc. Kon. Ned. Ac. Wit.*, 54 B (1951), p. 42.

(8) W. GIBBS. — (1899). Collected works, Longmans, Green & Co, New-York (1949), 1, p. 429.

(9) E. A. GUGGENHEIM. — *Thermodynamics*, North Holland publsh. Co, Amsterdam (1950), pp. 59, 183, 298, 334.

(10) G. N. LEWIS. — *Proc. Am. Ac. Sc.* (1907), 43, p. 259 ; G. N. LEWIS et M. RANDALL. — *Thermodynamics*, Mc Graw Hill, New-York (1923), p. 254.

(11) S. P. L. SORENSEN et K. LINDERSTROM LANG. — *Compt. Rend. lab. Carlsberg*, 15 (1924), p. 40.

(12) W. H. CLARK. — *The determination of hydrogen ions*, Williams, Wilkins & Co, Baltimore (1928), p. 480.

(13) H. S. HARNED et B. B. OWEN. — *The physical Chemistry of Electrolytic solutions*, Reinhold, New-York (1950), p. 316.

(14) D. A. MAC INNES. — *Journ. Am. chem. Soc.*, 41 (1919), p. 1086.

(15) G. N. LEWIS et M. RANDALL. — *Thermodynamics*, Mc. Graw Hill, New-York (1923), p. 381.

(16) H. S. HARNED. — *Journ. Phys. chem.*, 30 (1926), p. 433.

(17) P. DEBYE et E. HUCKEL. — *Physik Z.*, 24 (1923), p. 305.

(18) H. FALKENHAGEN. — *Electrolytes*, trad. française, Alcan, Paris (1934), p. 60.

(19) E. A. GUGGENHEIM. — *Thermodynamics*, North Holland publsh. Co, Amsterdam (1950), p. 297.

(20) M. A. PAUL. — *Principles of chemical thermodynamics*, Mc. Graw Hill, New-York (1951), p. 391.

(21) W. R. HAINSWORTH, H. J. ROWLEY et D. A. MAC INNES. — *Journ. Am. Chem. Soc.*, 46 (1924), p. 1437.

(22) G. N. LEWIS et M. RANDALL. — *Thermodynamics*, Mc. Graw Hill, New-York (1923), p. 232.

(23) G. URBAIN et A. SÉNÉCHAL. — *Introduction à la chimie des complexes*, Hermann, Paris (1913), p. 88.

(24) I. PRIGOGINE et R. DEFAY. — *Thermodynamique chimique*, II, Desoer, Liège (1946), p. 197.

(25) P. B. TAYLOR. — *J. Phys. chem.*, 31 (1927), p. 1478.

(26) D. I. HITCHCOCK et A. C. TAYLOR. — *J. Am. chem. Soc.*, 59 (1937), p. 1812.

(27) D. A. MAC INNES, D. BELCHER, T. SHEDLOVSKY. — *J. Am. chem. Soc.*, 60 (1938), p. 1034.

DISCUSSION

M. Owen. — Je voudrais remarquer en passant que, tant que M. Valensi emploie des relations du type $\bar{\mu}_{A.B} = \bar{\mu}_A + \bar{\mu}_B$ d'une manière purement conventionnelle, il n'a pas besoin de démontrer l'additivité des potentiels chimiques des ions individuels, ou d'affecter ces quantités d'une signification opérationnelle quelconque.

M. Prigogine. — Je ne vois, en fait, pas de raison pour laquelle la relation $\mu_{AB} = \mu_A + \mu_B$ devrait être considérée comme une convention. La difficulté réside seulement dans la mesure séparée de ces quantités et non dans leur définition.

M. Owen. — Je ne crois pas utile d'ajouter aucun commentaire.

M. Valensi. — Je reconnais qu'une confusion serait facilement possible entre le potentiel chimique dont la signification précise a été développée par M. Prigogine et la valeur correspondant à tel ou tel choix d'électrolyte de comparaison. Il est bien entendu que si l'on considérait la relation d'additivité $\bar{\mu}_{A,B} = \bar{\mu}_A + \bar{\mu}_B$ que vient d'écrire M. Owen, $\bar{\mu}_A$ et $\bar{\mu}_B$ devraient avoir un sens fixe, indépendant de l'électrolyte de comparaison. C'est pourquoi, à aucun endroit de mon calcul, je n'ai écrit cette relation. J'ai simplement montré que $\bar{\mu}^{\circ}_{A,B} = \bar{\mu}^{\circ}_A + \bar{\mu}^{\circ}_B$, en faisant bien remarquer qu'il ne s'agit que de deux constantes, respectivement propres à chaque ion, et auxquelles il ne convenait pas de les regarder comme des potentiels chimiques susceptibles d'être acquis par des ions dans des conditions particulières, même fictives (voir notamment mon mémoire de Berne). Or, ce sont seulement ces constantes $\bar{\mu}^{\circ}_A$, $\bar{\mu}^{\circ}_B$ qui dépendent de l'électrolyte de comparaison, mais elles permettent alors de donner un sens aux déterminations expérimentales faites, tandis que μ_A et μ_B n'en demeurent pas moins expérimentalement inaccessibles.

M. Owen. — Je ne crois pas qu'il soit nécessaire pour moi de répondre aux remarques de M. Valensi.

CONFRONTATION EXPÉRIMENTALE DU pH STANDARD AUX pH RÉFÉRÉS AU CHLORURE DE POTASSIUM, THERMODYNAMIQUEMENT DÉFINISSABLES

par G. MARONNY et G. VALENSI

SOMMAIRE

Les pH de divers milieux sont simultanément mesurés : *a)* par la méthode standard qui implique une jonction saline ; *b)* au moyen de deux cellules à un seul compartiment, de part et d'autre duquel s'opposent, à électrode à chlorure d'argent, soit électrode à amalgame de potassium, soit électrode à hydrogène. L'on obtient ainsi la valeur rigoureuse qui correspondrait à l'hypothèse de Mac Innès égalant en tout milieu les coefficients d'activité des ions chlore et potassium et d'ailleurs conforme à la définition thermodynamique des coefficients d'activité comparatifs, précédemment proposée par l'un des auteurs. Cette seconde méthode n'est praticable qu'au-dessus de pH 2 et si le milieu ne contient pas d'autre cathion que celui du potassium ou d'un métal le précédant dans la série des tensions. Elle permet cependant de déceler quelle est, d'une manière générale, l'approximation de la méthode standard. Dans les cas les plus favorables, **l'écart est inférieur à 0,01 unité ; il atteint 0,03 unité environ quand le milieu contient des quantités très différentes de K^+ et de Cl^-, ou encore quand il contient un ion lent volumineux, par exemple l'ion citrique. Il peut atteindre 0,1 unité quand il** contient beaucoup d'un des ions rapides OH^- ou H^+, c'est-à-dire **aux pH voisins de 14 ou de 0.**

Introduction.

Ainsi que l'un de nous l'a précédemment montré (1), il est thermodynamiquement possible d'attribuer un coefficient d'activité, rigoureusement accessible par voie expérimentale, à un constituant ionique d'une solution, en le rapportant conventionnellement à un électrolyte de référence. Le choix du chlorure de potassium, qui revient à égaler les coefficients d'activité des ions chlore et potassium en tout milieu, hypothèse proposée par Mac Innes (2) en 1919, conduit, en particulier, à une méthode exacte de détermination des pH, au moyen de deux cellules *sans jonctions salines* :





Si, en effet, e^o_K est la tension normale *à teneur fixe en potassium* de l'électrode à amalgame utilisée,

$$\begin{cases} e_1 = e^o_K - e^o_{AgCl,\,Ag} + \dfrac{RT}{\mathcal{F}} \log m_K + \dfrac{RT}{\mathcal{F}} \log m_{Cl} + \dfrac{2\,RT}{\mathcal{F}} \log \gamma_{\pm KCl} \\ e_2 = - e^o_{AgCl,\,Ag} - \dfrac{RT}{2{,}3\,\mathcal{F}}\, pH \times \dfrac{RT}{\mathcal{F}} \log m_{Cl} + \dfrac{RT}{\mathcal{F}} \log \gamma_{\pm KCl}. \end{cases}$$

D'où à la température de 25° C par exemple : (avec $\log_{10}$)

$$\begin{cases} \log \gamma_{\pm KCl} = \dfrac{e_1 - e^o_K + e^o_{AgCl,\,Ag}}{0{,}11830} - \tfrac{1}{2} \log m_K - \tfrac{1}{2} \log m_{Cl} \\ pH = \dfrac{e_1 - e_2 - e^o_K}{0{,}05915} - \log m_K - \log \gamma_{\pm KCl}. \end{cases}$$

Si l'un quelconque des ions Cl^- ou H^+ faisait défaut dans le milieu, l'on aurait le pH en extrapolant à zéro les valeurs obtenues après diverses adjonctions connues de KCl.

Il paraît donc intéressant de comparer les pH ainsi déterminés avec les nombres fournis par la méthode habituelle (3), basée sur la cellule à deux compartiments ;



$$H_2,\ Pt \;\Big|\; \mathbf{X} \;\Big|\; \begin{matrix} KCl \\ \text{saturé} \end{matrix} \;\Big|\; Hg_2\ Cl_2,\ Hg$$

nombres auxquels HARNED et OWEN [4] ne prêtent pas de signification précise, en raison de l'impuissance de définir expérimentalement une tension de *jonction saline*. Le but du présent mémoire est d'établir sur des mesures la dite confrontation, l'analyse faite par l'un de nous [1] des conditions de la méthode standard, et qui lui avait permis de conclure à l'égalité approchée de ces deux pH, ne semblant pas susceptible de fournir d'une manière réellement quantitative une estimation, *a priori*, des écarts qu'ils présentent.

Le montage que nous avons adopté associe un certain nombre de boîtes à décades et de résistances variables, selon une disposition qui sera décrite dans une publication ultérieure et permettant la lecture directe de la tension de chaque cellule étudiée, après réglage préliminaire au moyen d'un élément WESTON. Les boîtes avaient été contrôlées et corrigées plot par plot au 1/20.000 près, par comparaison à un étalon de 10 ω. La température a été maintenue constante et égale à 25 ± 0,05° C, en thermostat à eau, toutes précautions d'isolement respectées. Le degré de reproductibilité a été de l'ordre de ± 0,00005 volt.

Etalonnage d'une électrode à chlorure d'argent.

L'électrode à chlorure d'argent est certainement celle qui a fait l'objet des travaux les plus précis [5, 6, 7, 8]. Son potentiel normal varie cependant selon les expérimentateurs ou les compilateurs [9] de ± 1 millivolt environ, ce qui s'explique sans doute par l'influence héréditaire de son mode de confection.

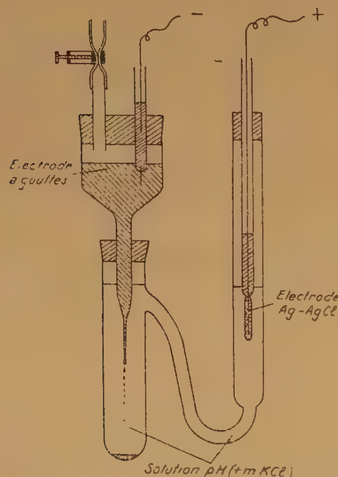


Fig. 1. — Montage de la pile.

Nous avons tout d'abord suivi la méthode préconisée par CARMODY [7] en déposant cathodiquement de l'argent sur fil de platine de 5/10 de millimètre en bain de $Ag(CN)_2K$ et avec une très faible intensité de courant, attaquant anodiquement une fraction du revêtement en bain d'HCl normal et procédant à de nombreux lavages électrolytiques. Les électrodes ainsi obtenues présentant entre elles des écarts assez considérables en regard des mesures ultérieures, nous avons utilisé deux autres procédés de préparation. D'une part, le dépôt électrolytique d'argent obtenu a été maintenu à 600° C pendant une heure dans un four électrique avant d'être attaqué par HCl. D'autre part, nous avons suivi la méthode préconisée par HARNED [8] et qui consiste à chauffer à 500° une pâte d'oxyde d'argent déposée sur fil de platine ; l'argent ainsi obtenu est ensuite revêtu de chlorure d'argent par électrolyse dans une solution d'HCl.

Nous avons ensuite étudié, à très faibles molalités d'HCl, la cellule :



$$Ag,\ AgCl \;\Big|\; \begin{matrix} HCl \\ (m) \end{matrix} \;\Big|\; Pt,\ H_2$$

Les résultats obtenus sont représentés par la fig. 2, qui comporte en abscisse la racine carrée de la molarité c (identique à la molalité à ces faibles concentrations) et en ordonnée $e + 0,1183 \log c$. L'extrapolation à zéro fournit, ainsi qu'il est connu, le potentiel normal. La ligne droite est d'ailleurs parfaite, comme le veut la théorie de DEBYE-HUCKEL; son coefficient angulaire est très légèrement trop faible par rapport à la formule théorique : en effet, le terme $-0,1183 \log \gamma_\pm = 0,0051$, alors que le calcul donne $-0,1183 \times 0,506 \sqrt{c} = 0,0059$ pour la même molarité $c = 0,01$. Remarquons d'ailleurs que si l'on adopte pour $\gamma_\pm$ la valeur 0,9048 proposée par SHEDLOVSKY et D. A. MAC INNES [9], on trouve

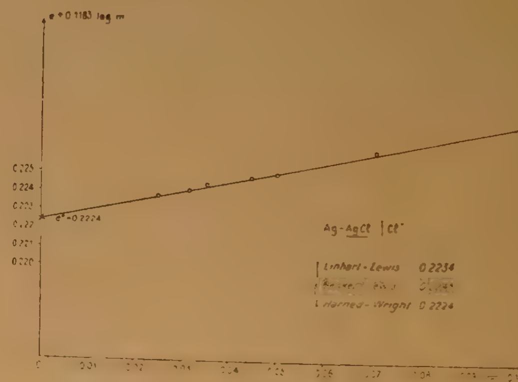


Fig. 2.

— $0{,}1183 \log \gamma_{\pm} = 0{,}00506$ en accord avec notre propre valeur.

L'extrapolation donne $e^{o} = 0{,}2224$ volt, valeur identique à celles de D. I. Hitchcock [10], E. J. Roberts [11] et Harned [8].

Etalonnage d'une électrode à amalgame de potassium.

Les électrodes à amalgame alcalin, et en particulier l'électrode à amalgame de potassium, ont été très souvent utilisées en vue de la détermination des coefficients d'activité des électrolytes forts du type 1 — 1 [12, 13, 14]. Les amalgames sont ordinairement préparés par électrolyse du chlorure sur cathode de mercure. Ils décomposent l'eau abondamment, sauf si leur teneur est suffisamment basse. Même dans ce cas, il est fréquent que leur attaque s'amorce d'une manière autocatalytique dès quelques instants [15].

Après quelques tâtonnements, nous nous sommes arrêtés à l'emploi d'un amalgame contenant 0,15 % de potassium et dont le titre a été contrôlé à chaque reprise par alcalimétrie faisant suite à une attaque anodique. L'étalonnage de l'électrode correspondante a consisté à étudier la cellule sans jonction :


$$\begin{array}{c|c|c} (K,\ Hg) & KCl & AgCl,\ Ag \\ 0{,}15\ \% & (m) & \end{array}$$

Tous les auteurs s'accordent pour recommander le renouvellement de la surface, au moyen d'une circulation de l'amalgame. Dans nos premiers essais, nous avions utilisé une électrode immobile, puis cette même électrode simplement agitée ainsi que l'électrolyte durant une demi minute avant chaque mesure. Les variations de la tension étaient relevées en fonction du temps. L'extrapolation au temps zéro se révélant très imprécise (surtout pour les piles du type (1) en milieu acide), pour avoir des mesures reproductibles, nous avons été amenés à confectionner une électrode à gouttes représentée par la figure 3. La vitesse d'écoulement est réduite grâce à un tube capillaire très fin, ceci permettant de faire une série de mesures avec un amalgame à teneur fixe en potassium, condition indispensable pour l'étalonnage. Il y a lieu de remarquer, en effet, que l'amalgame évolue avec le temps au contact de la vapeur d'eau contenue dans l'air. L'électrode est entièrement en verre et il faut en particulier proscrire les raccords en caoutchouc directement en contact avec l'amalgame.

Les figures 4 et 5 représentent les résultats trouvés. L'extrapolation au moyen de la première courbe (fig. 4) est impraticable car le domaine de molalités utilisables correspond à la partie non linéaire de la courbe.

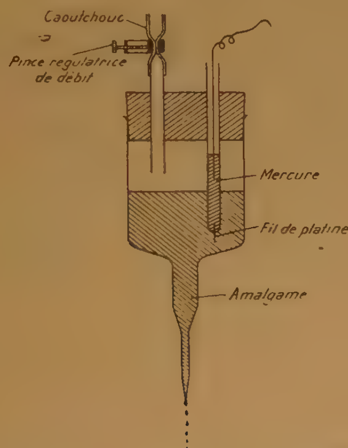


Fig. 3. — Electrode à gouttes.

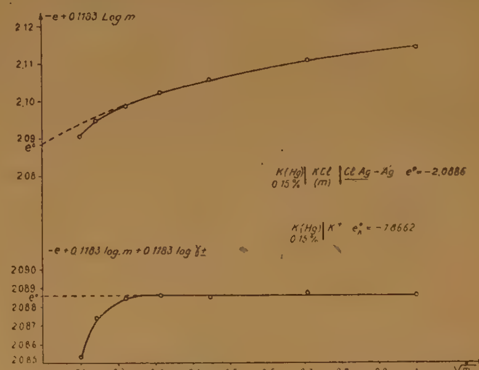


Fig. 4 et Fig. 5.

En vue de la déduction du potentiel normal e^{o}_{K} nous avons utilisé les coefficients d'activité moyens $\gamma_{\pm}$ que Shedlovsky et Mac Innes [16] ont obtenus par une méthode spécialement valable jusqu'en dessous de la molalité 0,01 et, à chacune de nos mesures, appliqué la formule :

$$e^{o}_{K} = e + e^{o}_{AgCl,\ Ag} - \frac{2\ RT}{2{,}3\ \mathcal{F}} \log m_{KCl} - \frac{2\ RT}{2{,}3\ \mathcal{F}} \log \gamma_{\pm KCl} \cdot$$

La courbe (fig. 5) devrait être horizontale sur toute son étendue, mais elle s'affaisse brusquement en dessous de $m = 0{,}05$, ce qui est en parfait accord avec tous les auteurs et en particulier Mac Innes [12] qui ont reconnu l'inutilisabilité de l'electrode à amalgame en milieu dilué.

Nous avons admis la valeur $e^{\circ}_{K} = -1{,}8662$ volt correspondant à l'ordonnée de la portion horizontale.

Dans l'étalonnage de l'électrode à amalgame, nous avons utilisé non pas une seule électrode à chlorure d'argent, mais une pour chaque molalité en KCl. En effet, nous avons constaté que la mise en équilibre de cette électrode avec un milieu de concentration en KCl donnée, demandait un certain temps. Comme de son côté l'électrode à amalgame varie avec le temps, les mesures propres à l'étalonnage doivent être rapides. Cette façon de procéder nous a donc permis une plus grande précision et les écarts $< 0{,}1$ millivolt sur la courbe sont une preuve supplémentaire de la reproductibilité de l'électrode à chlorure d'argent.

Mesure des pH.

Nous avons confronté les pH comparatifs à KCl et les pH classiques dans le plus large intervalle possible d'acido-alcalinité. Les pH dits classiques ont été mesurés par la méthode habituelle en utilisant pour chaque mesure une électrode à hydrogène et successivement deux électrodes au calomel à KCl saturé, l'une modèle PROLABO, l'autre confectionnée par nous-mêmes (fig. 7), les deux donnant d'ailleurs les mêmes valeurs.

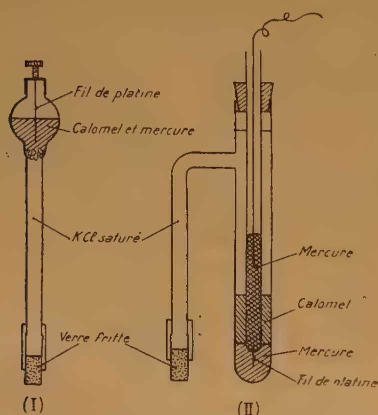


Fig. 7. — Electrodes au calomel (HCl saturé)

Une attaque trop rapide de l'amalgame, prévisible dans les milieux trop fortement acides, explique que la méthode n'est pas applicable au-dessous de pH = 2.

Une première constatation s'est imposée dès le début de nos essais et nous a guidés dans le choix des milieux à étudier : l'électrode à amalgame fournit une valeur nettement erronée si le milieu contient en trop grande quantité des cathions autres que K^+ et H^+. Ceci s'applique en particulier à l'ion sodium. La situation du sodium dans l'échelle des tensions normales permet en effet de comprendre qu'il ne déplacera pas le potassium de ses solutions, même amalgamé ; l'on peut donc dire que l'électrode est empoisonnée du fait de l'amalgamation du sodium qui participe principalement au transport dès les premières tentatives d'équilibrage du potentiomètre. Nous nous sommes attachés dès lors spécialement à l'étude de milieux ne renfermant que K^+ et H^+.

Les résultats relatifs aux cas d'extrapolation sont résumés par les graphiques de la figure 6 ; ceux ne comportant pas d'extrapolation sont donnés dans le tableau I ; enfin, le tableau II met en lumière les divergences dans le cas des tampons contenant du sodium.

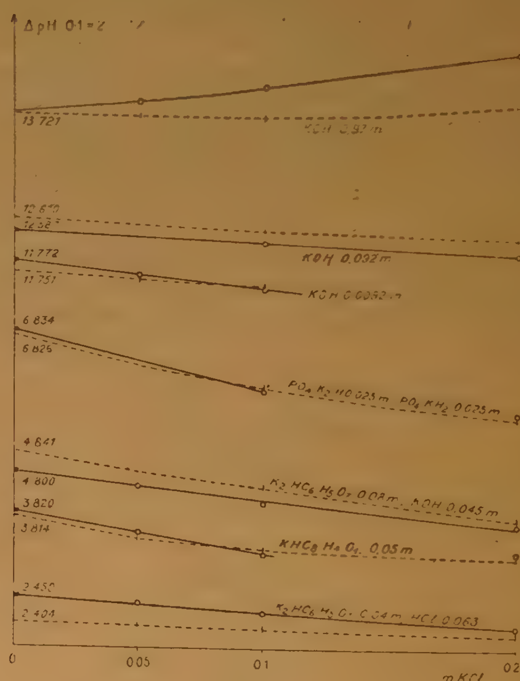


Fig. 6.

Dans le bas de la gamme, la valeur du pH théorique est supérieure à celle du pH classique et ceci s'explique par un début d'attaque de l'amalgame. Pour les pH moyens, l'écart entre les deux valeurs est de l'ordre de 0,02 à 0,03 unité pH. Sauf une exception, les résultats semblent plus concordants à mesure que la concentration en KCl du milieu devient plus importante. D'ailleurs, la plus faible molalité en KCl (0,05) est à la limite du domaine d'utilisabilité de l'électrode à amalgame. Dans la région des hauts

TABLEAU I

Milieux ne renfermant pas d'autres cathions que K^+ et H^+

Milieux pH	pH classique	pH comparatif	Δ pH
1	2,074	2,111	+ 0,037
2	7,907	7,939	+ 0,032
3	8,852	8,840	— 0,012

Composition des milieux pH :

1 HCl 0,01 M, KCl 0,09 M.

2 { 50 cm³ (BO_3H_3 0,2 M, KCl 0,2 M) / 4 cm³ KOH 0,2 M. } étendu à 200 cm³.

3 { 50 cm³ (BO_3H_3 0,2 M, KCl 0,2 M) / 20 cm³ KOH 0,2 M. } étendu à 200 cm³.

TABLEAU II

Milieux renfermant des ions Na^+

Milieux	m_{KCl}	pH classique	pH comp. ob.
1	0,05	6,843	6,872
	0,1	6,786	6,787
	0,2	6,718	6,705
2	0,05	6,965	7,00 (appr.)
	0,1	6,907	6,66 —
	0,2	6,821	6,65 —
3	0,05	0,107	9,67 (appr.)
	0,1	9,092	9,30 —
	0,2	9,070	8,70 —

Composition des milieux.

1 PO_4Na_2H 0,0125 M, PO_4KH 0,0125 M.

2 PO_4Na_2H 0,021 M, PO_4KH 0,012 M.

3 $Na_2B_4O_7$ 0,05 M.

pH (13,721), les écarts présentent une sérieuse amplitude et de plus la divergence entre les deux courbes s'accuse cette fois à mesure que la concentration en KCl augmente, l'extrapolation a l'origine donnant la même valeur. L'explication la plus plausible serait que le pH mesuré par la méthode classique avec pont de jonction doit être en principe erroné par défaut, à cause de la grande mobilité des ions OH^-, qui suscite, de part et d'autre de la jonction, un incrément positif au potentiel mesuré. Mais, dans une électrode à hydrogène contenant en outre des ions K^+ et Cl^- en quantités très différentes (cas de KOH sans adjonction de KCl) et reliée à un pont de KCl saturé, l'on ne peut pas supposer que les parts de potentiel de jonction respectivement dues à K^+ et Cl^- s'éliminent pratiquement, malgré l'égalité des mobilités de ces ions, puisque la diffusion spontanée avantage celui de ces deux ions primitivement absent, en vertu de la loi de FICK et crée donc un nouvel incrément de potentiel qui, dans l'exemple envisagé, est de signe contraire à celui dû à OH^-. Une compensation peut donc s'établir, mais elle sera d'autant moins complète que la quantité de KCl initialement ajoutée sera plus grande. Par contre, quand les ions OH^- sont eux-mêmes en quantité minime, le « potentiel de jonction » s'annulera d'autant plus parfaitement que les quantités initiales de K^+ et Cl^-, seront voisines, c'est-à-dire qu'à une électrode contenant déjà K^+ seul, comme toutes les nôtres, l'on aura ajouté davantage de KCl.

Conclusion.

Une méthode rigoureuse de détermination des pH purement thermodynamiques, basée sur une définition comparative des coefficients d'activités ioniques, apparaît donc comme expérimentalement accessible avec une précision et une reproductibilité de 0,0001 volt pour les potentiels d'acidité, correspondant à 0,002 unités pour l'indice SÖRENSEN, sous les trois réserves suivantes :

a) l'acidité ne doit pas dépasser la centinormalité en ions hydrogène libres par litre, à cause d'une trop rapide attaque de l'électrode à amalgame de potassium. Aucune limitation, par contre, ne paraît se manifester aux alcalinités usuelles les plus hautes.

b) les cathions du milieu ne doivent consister, outre celui de l'hydrogène, qu'en celui du potassium, ou peut-être (bien que nous ne n'ayons pas encore vérifié expérimentalement) qu'en ceux des rares métaux, tels que le lithium, précédant le potassium dans la série des tensions ;

c) la nature et la proportion des anions du milieu doivent être compatibles, compte tenu de l'acidité présentée, avec le produit de solubilité du chlorure peu soluble caractérisant l'électrode de seconde espèce qui complète la pile. Ainsi, avec l'électrode Ag-$AgCl/Cl^-$, la présence de phosphates semble exclue au-dessus de pH = 10. En effet, la méthode est en défaut pour un tampon formé de PO_4K_2H. 0,05 M et de KOH.0,05 M, donnant un pH voisin de 11,4. Mais le produit de solubilité du phosphate d'argent est 10^{-21}, alors que le produit des concen-

trations (voir tableau III), dans le cas présent, conduit à la valeur $10^{-17} > 10^{-21}$.

TABLEAU III

Composition du tampon : PO_4K_2H 0,05 M ; KOH 0,05 M

$(m)_{KCl}$	pH classique	pH comparatif obt.
0	11,41	—
0,1	11,28	12,17
0,2	11,19	11,10

Ces conditions étant supposées satisfaites, la comparaison du pH rigoureux ainsi obtenu, au pH standard mesuré au moyen d'une pile à jonction saline où s'opposent électrode à hydrogène et électrode à calomel par l'intermédiaire de pont de KCl saturé, devient réellement instructive. Elle aboutit aux constatations suivantes :

a) l'accord se manifeste à 0,02 unités SÖRENSEN près, entre pH = 2 et pH = 13, si aucun ion lent (gros ion organique) n'est abondant.

b) la présence, en quantité relativement grande d'un ion organique volumineux, tel que l'ion citrique, peut réduire la concordance à 0,05 unités près ;

c) au-dessus de pH = 13, l'écart peut atteindre 0,1 unité, à cause de la grande mobilité des ions OH^- ;

d) entre pH = 2 et pH = 13, la concordance est d'autant meilleure que le milieu contient initialement plus de KCl, tout au moins quand il s'agit de milieux à cathion potassium ;

e) entre pH = 13 et pH = 14, la divergence est, par contre, d'autant plus grande que le milieu contient initialement plus de KCl, tout au moins quand l'alcalinité est due à de la potasse. Une interprétation de ces deux constatations a été proposée à la fin du paragraphe précédent.

Les accords observés montrent quelle est d'une manière générale l'ordre de l'approximation de la méthode standard, quand bien même (cas le plus fréquent) la méthode rigoureuse ne serait pas applicable.

(Laboratoire de Chimie Minérale
de la Faculté des Sciences de Poitiers).

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. VALENSI. — *Communications à la réunion du C.I.T.C.E.*, Berne, août 1951 et au présent colloque.
(2) D. A. MAC INNES. — *J. Am. Chem. Soc.*, 41 (1919), p. 1086.
(3) W. M. CLARK. — *The determination of hydrogen ions*, Williams and Wilkins Co, Baltimore (1919), p. 480.
(4) H. S. HARNED et B. B. OWEN. — *The physical Chemistry of electrolytic solutions*, Reinhold, New-York (1950), p. 316.
(5) G. A. LINHARDT. — *J. Am. Chem. Soc.*, 41 (1919), p. 1175.
(6) R. H. GERKE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 44 (1922), p. 1684.
(7) W. R. CARMODY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 51 (1929), p. 2905.
(8) H. S. HARNED et R. W. EHLERS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 54 (1932), p. 1350.
(9) T. SHEDLOVSKY et MAC INNES. — *J. Am. Chem. Soc.*, 58 (1936), p. 1970.
(10) D. I. HITCHCOCK. — *J. Am. Chem. Soc.*, 50 (1928), p. 2076.
(11) E. J. ROBERTS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 52 (1930), p. 3877.
(12) H. S. HARNED. — *J. Am. Chem. Soc.*, 47 (1925), p. 47.
H. S. HARNED et F. E. SWINDELLS. — *Ib.*, 48 (1926), p. 126.
H. S. HARNED et J. M. DOUGLAS. — *Ib.*, 48 (1926), p. 3095.
H. S. HARNED et O. E. SCHUPP. — *Ib.*, 52 (1920), p. 3886.
H. S. HARNED et L. F. NIMS. — *Ib.*, 54 (1932), p. 423.
H. S. HARNED et J. C. HECKER. — *Ib.*, 55 (1933), p. 4838.
H. S. HARNED et M. A. COOK. — *Ib.*, 59 (1937), pp. 496 et 1890.
H. S. HARNED et C. CRAUFORD. — *Ib.*, 59 (1937), p. 1903.
(14) G. AKERLOF et KEGELES. — *J. Am. Chem. Soc.*, 57 (1935), p. 1356.
(15) G. N. LEWIS et N. RANDALL. — *Thermodynamics*, Mc. Graw Hill, New-York (1923), p. 415.
C. E. LEWIS et F. G. KEYES. — *J. Am. Chem. Soc.*, 34 (1912), p. 119.
G. N. LEWIS et ARGO. — *Ib.*, 35 (1913), p. 340.
(16) T. SHEDLOVSKY et D. A. MAC INNES. — *J. Am. Chem. Soc.*, 59 (1937), p. 503.

DISCUSSION

M. Epelboin. — Peut-on utiliser votre électrode pour mesurer une distribution du pH à l'échelle microscopique et en particulier un éventuel gradient du pH au voisinage ou le long d'une surface métallique soumise à des phénomènes de corrosion. Cette question est liée au rapport sur la théorie de la surtension exposé par M. Audubert où la vérification d'une telle théorie nécessite notamment de telles mesures microscopiques du pH au voisinage et sur la surface métallique soumise à la corrosion.

M. Valensi. — La question ne s'était pas posée pour nous de déterminer des gradients de pH, mais il n'y a absolument aucun obstacle technique à cette recherche. Il n'est évidemment pas à attendre une précision aussi grande qu'en milieu homogène, mais l'électrode capillaire de Haber et Luggins permet sans difficulté la mesure du pH standard au moyen de l'électrode à calomel saturé (avec KCl saturé dans le capillaire), à telle distance de l'électrode que l'on désire. La seule limitation est d'ordre strictement mécanique et ne concerne que la précision avec laquelle s'effectue l'évaluation et la fixité de la distance. Or, cette méthode a été perfectionnée avec une très grande virtuosité par M. Piontelli, à l'occasion de ses recherches sur les surtensions. Je crois qu'il définit ses distances de capillaire à électrode avec la précision du 1/10 de mm. ; vous pourriez lui écrire pour lui soumettre votre cas concret et avoir plus de détails.

THÉORIE DE LA SURTENSION ET MÉCANISME DE LA CORROSION

par R. AUDUBERT

SOMMAIRE

L'auteur applique la théorie de la surtension aux phénomènes de corrosion et obtient les relations théoriques fondamentales de ces processus.

Généralités.

Les phénomènes de corrosion sont extrêmement complexes, car ils se rapportent le plus souvent à des conditions pratiques beaucoup moins bien définies que celles que l'on peut réaliser dans le laboratoire. Aussi les tentatives qui ont été faites pour édifier une théorie générale de ces phénomènes ont-elles été impuissantes à rendre compte des aspects multiples et parfois contradictoires des faits de l'expérience. C'est ainsi que dans ces dernières années un certain nombre de chercheurs ont voulu rattacher ces phénomènes aux données essentielles de la thermodynamique. Certes, la thermodynamique permet de prévoir le sens de l'évolution d'un phénomène de corrosion, mais comme ce dernier possède avant tout un caractère cinétique, on conçoit que l'aide de la thermodynamique ne peut qu'être forcément limitée. Le tracé des diagrammes thermodynamiques de corrosion se rapportent souvent d'ailleurs à des actes chimiques théoriques qui sont sans rapport avec les données expérimentales. C'est ainsi, en particulier, pour ne citer qu'un exemple, qu'il serait incorrect dans la corrosion du fer d'attribuer celle-ci, suivant le pH, à la formation d'hydrate ferrique et d'hydrate ferreux alors que la variation en fonction du pH du potentiel d'oxydo-réduction du système Fe^{+++}/Fe^{++} démontre que la précipitation ne s'effectue pas d'une manière aussi simple.

Mais il est incontestable que le rôle des processus électrochimiques dans la corrosion est fondamental, il est donc rationnel de rattacher les principes des phénomènes de corrosion à des actes électrochimiques, mais envisagés d'un point de vue essentiellement cinétique car dans la majeure partie des cas les systèmes de corrosion correspondent à des états très éloignés de l'équilibre.

La connaissance des phénomènes cinétiques électrochimiques a fait, dans ces dernières années, des progrès considérables, il est naturel d'appliquer aux processus de corrosion les données de la théorie moderne de la surtension.

Principes généraux de la théorie moderne de la surtension.

Bien que l'origine des conceptions actuellement adoptées par tous les électrochimistes remonte à 1924 (*), ce n'est que dans ces dernières années que la théorie de l'électrolyse a pris son complet développement (**). Depuis ces travaux fondamentaux, un nombre important de recherches ont permis de confirmer les bases de la théorie.

Si la cinétique électrochimique, comme la cinétique chimique postule l'existence d'énergie d'activation, elle en diffère cependant par le fait que l'énergie cinétique de l'ion due au champ électrique peut, suivant les cas, se retrancher ou s'ajouter à l'énergie d'activation.

Sur ces bases, en première approximation, l'intensité I du courant d'électrolyse est donnée en fonction du potentiel de l'électrode ; dans le cas d'une réduction, par exemple, par :

$$I = K\,[M^+]\,e^{-\frac{W - \alpha \mathcal{F} v}{RT}}$$

où $[M^+]$ est l'activité du cation, W l'énergie d'activation, v le potentiel de l'électrode, K la constante cinétique, R la constante des gaz parfaits, $\mathcal{F}$ le Faraday, T la température absolue et α le coefficient de transfert. Cette formule, qui n'est autre que la relation de TAFEL, ne s'applique qu'aux surtensions où la diffusion n'intervient pas et dans un domaine d'autant plus étendu que le métal est plus électropositif. En réalité, il faut, pour les faibles surtensions, tenir compte du processus inverse d'ionisation, l'équation complète est donc :

$$I = K\,[M^+]\,e^{-\frac{W - \alpha \mathcal{F} v}{RT}} - K'\,[M]\,e^{-\frac{W' + \beta \mathcal{F} v}{RT}}$$

(*) R. AUDUBERT, *J. Chem. Phys.*, **21**, 351, 1924.
(**) VOLMER et ERDEY-GRUZ, *Z. phys. Chem.*, **150**, 203, 1930. R. AUDUBERT, *J. Phys. Rad.*, **3**, 81, 1942.

[M] représente l'activité de l'atome au voisinage de l'électrode, β le coefficient de transfert du processus inverse qui doit être dans ce cas précédé du signe plus, le champ s'opposant à la décharge. L'expérience montre que dans tous les cas étudiés jusqu'à maintenant $[M] = [M]_{éq.}$, valeur de l'activité de l'atome à l'équilibre, pour $I = 0$; dans ces conditions, on obtient en désignant la surtension par η :

$$I = K\,[M^+]\,e^{-\frac{W - \alpha \mathcal{F} v}{RT}}\left(1 - e^{-\frac{(\alpha + \beta)\mathcal{F}\eta}{RT}}\right)$$

Cette théorie a été vérifiée dans un nombre considérable de phénomènes électrolytiques : décharge des ions, anions et cathions, surtension des systèmes d'oxydo-réduction, dissolution anodique des métaux, polissage électrolytique. Nous allons voir qu'on peut également l'appliquer aux phénomènes de corrosion et tirer de cette extension des données précieuses à l'étude de ces processus.

Application de la théorie de la surtension aux réactions de corrosion.

Si l'on considère un métal M en contact avec une solution électrolytique, le passage en solution s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène correspondant à :



$$M + H^+ = M^+ + \tfrac{1}{2}\,H_2$$

en supposant le système à l'abri de l'oxygène. Cette transformation globale peut se faire soit par dissolution directe du métal, soit par réaction secondaire.

Cinétique de corrosion par attaque directe.

Les deux transformations $M \rightarrow M^+ + \Theta$ et $H^+ + \Theta \rightarrow \frac{1}{2}\,H_2$ ont des énergies libres respectives :

$$E_h = E_0 + \frac{RT}{\mathcal{F}}\,\text{Log}\,[M^+]$$

$$E'_h = -\,0{,}060\ pH$$

Si $E_h < E'_h$, la corrosion est possible ; dans ces conditions, à tout instant, l'égalité des charges des différents ions donne :



$$(H^+) + (M^+) = (OH^-) + (A^-)$$

$$\frac{-\,d\,(H^+)}{dt} = \frac{d\,(M^+)}{dt}$$

Si l'on désigne alors par i_1 et i_2 les deux intensités partielles des deux processus d'électrolyse, la condition de l'équilibre cinétique est : $i_1 = i_2$.

D'autre part, conformément à la théorie de la surtension, on a :

$$i_1 = k_1\,S_M\,e^{-\frac{W_1 + \beta_1 \mathcal{F} v}{RT}} - k'_1\,[M^+]\,e^{-\frac{W'_1 - \alpha_1 \mathcal{F} v}{RT}}$$

$$i_2 = k_2\,[H^+]\,e^{-\frac{W_2 - \alpha_2 \mathcal{F} v}{RT}} - k'_2\,[H]\,e^{-\frac{W'_2 + \beta_2 \mathcal{F} v}{RT}}$$

L'équilibre statistique de la corrosion est alors :

$$k_1\,S_M\,e^{-\frac{W_1 + \beta_1 \mathcal{F} v}{RT}} - k'_1\,[M^+]\,e^{-\frac{W'_1 - \alpha_1 \mathcal{F} v}{RT}} = k_2\,[H^+]\,e^{-\frac{W_2 - \alpha_2 \mathcal{F} v}{RT}} - k'_2\,[H]\,e^{-\frac{W'_2 + \beta_2 \mathcal{F} v}{RT}}$$

Dans le cas simple où les deux systèmes M/M^+ et H/H^+ ont des énergies libres très différentes, on peut négliger les processus inverses ; l'égalité des intensités partielles donne alors :

$$k_1\,S_M\,e^{-\frac{W_1 + \beta_1 \mathcal{F} v}{RT}} = k_2\,[H^+]\,e^{-\frac{W_2 - \alpha_2 \mathcal{F} v}{RT}}$$

D'où l'on tire :

$$v = \frac{W_2 - W_1}{(\alpha_2 + \beta_1)\,\mathcal{F}} + \frac{RT}{(\alpha_2 + \beta_1)\,\mathcal{F}}\,\text{Log}\,\frac{k_1}{k_2} - \frac{RT}{(\alpha_2 + \beta_1)\,\mathcal{F}}\,\text{Log}\,[H^+]$$

ou encore :

$$v = a - \frac{RT}{(\alpha_2 + \beta_1)\,\mathcal{F}}\,\text{Log}\,[H^+]$$

Enfin, en introduisant le pH :

$$v = A + B\ pH$$

où A et B sont deux constantes en supposant les coefficients de transfert invariables.

La cinétique de l'attaque est donnée, en confondant activité et concentration, pour des conditions toujours éloignées de l'équilibre, par :

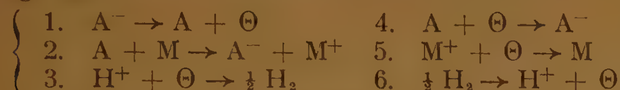
$$\frac{d\,(M^+)}{dt} = -\,\frac{d\,(H^+)}{dt} = i_2 = k_2\,[H^+]\,e^{-\frac{W_2 - \alpha_2 \mathcal{F} v}{RT}}$$

$$-(H^+) = \int_0^\infty k_2\,[H^+]\,e^{-\frac{W_2 - \alpha_2 \mathcal{F} v}{RT}}$$

En supposant $\alpha_2 \# \beta_2$, on peut calculer la cinétique de l'attaque qui donne alors : $[H^+]^{\frac{1}{2}} = [H^+]_0^{\frac{1}{2}} - Bt$ (en dehors de l'équilibre).

Cinétique de la corrosion à l'abri de l'oxygène de l'air par réaction secondaire.

Dans le cas où la corrosion s'effectue non directement, mais par l'intermédiaire d'une réaction secondaire, les divers processus que l'on doit envisager sont :



1. $A^- \rightarrow A + \Theta$
2. $A + M \rightarrow A^- + M^+$
3. $H^+ + \Theta \rightarrow \frac{1}{2} H_2$
4. $A + \Theta \rightarrow A^-$
5. $M^+ + \Theta \rightarrow M$
6. $\frac{1}{2} H_2 \rightarrow H^+ + \Theta$

Les seuls actes électrochimiques sont relatifs à l'anion et à l'hydrogène.

Les intensités partielles sont alors :

$$i_1 = k_1\,[A^-]\,e^{-\frac{W_1 - \alpha_1 \mathcal{F} v}{RT}} - k'_1\,[A]\,e^{-\frac{W'_1 + \beta \mathcal{F} v}{RT}}$$

$$i_2 = k_2\,[H^+]\,e^{-\frac{W_2 - \alpha\ v}{RT}} - k'_2\,[H]\,e^{-\frac{W'_2 + \beta_2 \mathcal{F} v}{RT}}$$

Comme dans le cas précédent, nous allons d'abord considérer le cas particulier où les deux systèmes ont des énergies libres très différentes ; en négligeant les processus inverses, on a :

$$k_1\,[A^-]\,e^{-\frac{W_1 - \alpha_1 \mathcal{F} v}{RT}} = k_2\,[H^+]\,e^{-\frac{W_2 - \alpha_2 \mathcal{F} v}{RT}}$$

De cette égalité, on tire :

$$v = a - \frac{RT}{(\alpha_1 + \alpha_2)\,\mathcal{F}} \text{Log} \frac{[H^+]}{[A^-]}$$

Cette expression est analogue à celle de la page 2, mais le potentiel dépend dans ce dernier cas non seulement de l'activité des ions H^+, mais encore de la nature et de l'activité de l'anion.

Enfin, dans le cas général, on peut parmi les processus possibles ne considérer, à titre de simplification que les relations 1, 2, 3, 5 et 6, on a ainsi $i_1 = i_2$, c'est-à-dire :

$$k_1\,[A^-]\,e^{-\frac{W_1 - \alpha_1 \mathcal{F} v}{RT}} - k'_1\,[M^+]\,e^{-\frac{W_1 + \beta_1 \mathcal{F} v}{RT}} = k_2\,[H^+]\,e^{-\frac{W_2 - \alpha_2 \mathcal{F} v}{RT}} - k'_2\,e^{-\frac{W'_2 + \beta_2 \mathcal{F} v}{RT}}$$

Posons encore :

$$a = k_1\,e^{-\frac{W_1}{RT}} \qquad b = k'_1\,e^{-\frac{W'_1}{RT}}$$

$$a' = k_2\,e^{-\frac{W_2}{RT}} \qquad b' = k'_2\,e^{-\frac{W'_2}{RT}}$$

Par suite :

$$a\,[A^-]\,e^{\frac{\alpha_1 \mathcal{F} v}{RT}} - b\,[M^+]\,e^{-\frac{\beta_1 \mathcal{F} v}{RT}} = a'\,[H^+]\,e^{\frac{\alpha_2 \mathcal{F} v}{RT}} - b'\,e^{-\frac{\beta_2 \mathcal{F} v}{RT}}$$

Si l'on suppose enfin : $\alpha_1 \# \alpha_2$ et $\beta_1 \# \beta_2$, on a :

$$e^{\frac{(\alpha_1 + \beta_1)\mathcal{F} v}{RT}} = \frac{b\,[M^+] - b'}{a\,[A^-] - a'\,[H^+]}$$

$$v = \frac{RT}{(\alpha_1 + \beta_1)\,\mathcal{F}} \text{Log} \left[\frac{b\,[M^+] - b'}{a\,[A^-] - a'\,[H^+]}\right]$$

Cette relation donne à tout instant la valeur du potentiel en fonction des ions de l'électrolyte du milieu, enfin, comme $(H^+) + (H^+) = (A^-) + (OH^-)$, toujours en confondant activité et concentration :

$$v = \frac{RT}{(\alpha_1 + \beta_1)\,\mathcal{F}} \text{Log} \left[\frac{b\left[[A^-] + [OH^-] - [H^+]\right] - b'}{a\,[A^-] - a'\,[H^+]}\right]$$

L'équation de la cinétique de l'attaque est donnée par :

$$[M^+] = \int_0^\infty i_1\,dt = \int_0^\infty \left(a\,(\bar{A})\,e^{\frac{\alpha_1 \mathcal{F} v}{RT}} - b\,[M^+]\,e^{\frac{-\beta_1 \mathcal{F} v}{RT}}\right) dt.$$

Dans le calcul précédent, on a négligé le processus inverse de combinaison du radical A avec le métal de l'électrode, ce qui est fréquemment légitime.

Considérons pour en tenir compte :

$$i_1 = k_1 [A^-] e^{-\frac{W_1 - \alpha_1 \mathcal{F} v}{RT}} - k'_1 [A] e^{-\frac{W_1 + \beta_1 \mathcal{F} v}{RT}}$$

$$i_2 = k_2 [H^+] e^{-\frac{W_2 - \alpha_1 \mathcal{F} v}{RT}} - k'_2 [H] e^{-\frac{W'_2 + \beta_2 \mathcal{F} v}{RT}}$$

comme $\frac{d [A^-]}{dt} = i_1 - K S_M [A] = 0$, on obtient pour $i_1 = i_2$:

$$\frac{k_1 [A^-] e^{-\frac{W_1 - \alpha_1 \mathcal{F} v}{RT}}}{1 + \frac{k'_1}{KS_M} e^{-\frac{W'_1 + \beta_1 \mathcal{F} v}{RT}}} = k_2 [H^+] e^{-\frac{W_2 - \alpha_2 \mathcal{F} v}{RT}} \left(1 - e^{-\frac{(\alpha_2 + \beta_2) \mathcal{F} \eta}{RT}}\right)$$

Au point de vue pratique, le rôle de l'anion ne doit être qu'exceptionnel. En effet, le potentiel des anions usuels (Cl^-, $SO_4^{=}$, NO_3^-, Br^-, I^-, OH^-...) est trop fortement positif pour qu'ils puissent, par leur décharge, compenser celle des ions hydrogène.

Mais bien entendu pour des anions particuliers ou pour des anions pouvant présenter plusieurs degrés d'oxydation (systèmes d'oxydo-réduction), la courbe de surtension anodique pourra rencontrer la courbe de surtension cathodique de l'ion hydrogène.

Le tableau suivant contient les potentiels normaux, E_0, de quelques anions susceptibles d'intervenir dans un processus de corrosion.

$Te^{=}/Te$	$E_0 = -0{,}92$
$Te_2^{=}/2\ Te$	$-0{,}84$
$Se^{=}/Se$	$-0{,}78$
$S^{=}/S$	$-0{,}51$

L'intervention du mécanisme secondaire de corrosion par décharge primaire de l'anion dépendra donc du métal, de la nature de l'anion et de celle de l'électrolyte.

Dans les deux cas de mécanisme de corrosion qui viennent d'être examinés, on a négligé le rôle des phénomènes de diffusion. Or, dans certaines conditions, ces effets peuvent intervenir. On peut, en particulier, prévoir qu'il sera sans doute nécessaire de tenir compte des phénomènes de diffusion dans les processus de corrosion subordonnés à l'existence de couples électrochimiques locaux par inclusion métallique. Dans ces conditions, la densité de courant sur ces éléments pourra être considérable du fait de la faible surface de l'une des électrodes.

Considérons donc, par exemple, le cas où la relation fondamentale $i_1 = i_2$ correspond à des densités de courant d_1 et d_2 telles, pour l'une des réactions élémentaires, que la diffusion intervienne. Soit, par exemple, $d_2 \gg d_1$, on aura ainsi, en négligeant les processus inverses :

$$i_1 = k_1 S_M\ e^{-\frac{W_2 + \beta_1 \mathcal{F} v}{RT}}$$

$$i_2 = k_2 [H^+]_S\ e^{-\frac{W_2 - \alpha_2 \mathcal{F} v}{RT}}$$

Dans l'expression de i_2, figure alors $[H^+]_S$, concentration ou activité de l'ion dans la région immédiatement contiguë à l'électrode, différente de sa valeur dans les parties centrales du liquide, $[H^+]$.

En désignant par D le coefficient de diffusion, on a :

$$i_2 = \frac{D\mathcal{F}}{d} \left[[H^+] - [H^+]_s \right]$$

En éliminant alors $[H^+]_S$ entre cette relation et celle de la surtension, cette dernière devient, en confondant activité et concentration :

$$i_2 = \frac{k_2 [H^+] e^{-\frac{W_2 - \alpha_2 \mathcal{F} v}{RT}}}{1 + \frac{d}{D\mathcal{F}} e^{-\frac{W_2 - \alpha_2 \mathcal{F} v}{RT}}}$$

La relation fondamentale de la corrosion devient alors :

$$k_2 S_M\ e^{-\frac{W_1 + \beta_1 \mathcal{F} v}{RT}} = \frac{k_2 [H^+] e^{-\frac{W_2 - \alpha_2 \mathcal{F} v}{RT}}}{1 + \frac{d}{D\mathcal{F}} e^{-\frac{W_2 - \alpha_2 \mathcal{F} v}{RT}}}$$

Dans le cas de très fortes surtensions locales, l'intensité partielle limite est :

$$i_{2_{\lim}} = \frac{D\mathcal{F}}{d} [H^+]$$

Bien entendu, nous n'avons pris pour simplifier qu'un cas particulier où puisse intervenir la diffusion ; on appliquerait un raisonnement analogue pour introduire les phénomènes de diffusion à d'autres cas de corrosion.

Théorie cinétique de la corrosion en présence d'oxygène.

Le rôle de l'oxygène dans le mécanisme des relations de corrosion peut être prévu thermodynamiquement. En effet, suivant qu'on considère des milieux acides et neutres ou des milieux alcalins, on peut considérer les processus suivants :



$$O_2 + 4\,H^+ + 4\,\Theta \leftrightharpoons 2\,H_2O$$

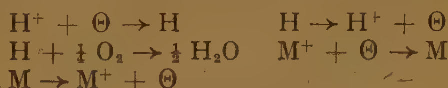
ou :



$$O_2 + 2\,H_2O + 4\,\Theta \leftrightharpoons 4\,OH^-$$

Considérons pour simplifier le cas unique et beaucoup plus fréquent, comme il a été montré précédemment, d'une attaque directe (sans intervention de l'anion), l'énergie libre de la dissolution est : $E_h = E_0 + \frac{RT}{\mathcal{F}} \text{Log}\,[M^+]$, celle de l'oxygène est $E'_h = 1{,}23 - 0{,}060$ pH. On voit que ce dernier potentiel est fortement positif, l'oxygène se comporte comme un oxydant énergique et si dans des réactions électrochimiques rapides il n'intervient pratiquement pas, c'est que sa cinétique est lente. Dans le cas des réactions de corrosion qui sont des processus lents, son rôle peut donc être considérable. Il y aura donc influence de l'oxygène si $E_h < E'_h$.

Pour étendre la théorie de la surtension à la corrosion par l'oxygène, considérons d'abord en milieu acide les processus suivants appliqués à l'attaque directe :



$$H^+ + \Theta \rightarrow H \qquad H \rightarrow H^+ + \Theta$$
$$H + \tfrac{1}{4}\,O_2 \rightarrow \tfrac{1}{2}\,H_2O \qquad M^+ + \Theta \rightarrow M$$
$$M \rightarrow M^+ + \Theta$$

Les intensités partielles sont alors :

$$i_1 = k_1 S_M e^{-\frac{W_1 + \beta_1 \mathcal{F} v}{RT}} - k'_1 [M^+]\, e^{-\frac{W'_1 - \alpha_1 \mathcal{F} v}{RT}}$$

$$i_2 = k_2 [H^+]\, e^{-\frac{W_2 - \alpha_2 \mathcal{F} v}{RT}} - k'_2 [H]\, e^{-\frac{W'_2 + \beta_2 \mathcal{F} v}{RT}}$$



D'autre part :

$$\frac{d(H)}{dt} = 0 = i_2 - k_3 [O_2]^{1/4} [H]$$

Dans le cas d'un système loin de l'équilibre, l'égalité $i_1 = i_2$ donne :

$$\frac{k_2\, k_3}{k'_2} [O_2]^{1/4} [H^+]\, e^{-\frac{W'_2 - W_2}{RT}}\, e^{\frac{(\alpha_2 + \beta_2) \mathcal{F} v}{RT}} = k_1 S_M\, e^{-\frac{W_1 + \beta_1 \mathcal{F} v}{RT}}$$

D'où l'on tire :

$$v = \frac{W'_2 - W_2 - W_1}{(\alpha_2 + \beta_2 + \beta_1)\mathcal{F}} + \frac{RT}{(\alpha_2 + \beta_2 + \beta_1)\mathcal{F}} \text{Log} \frac{k_1\, k'_2\, S_M}{k_2\, k_3\, [O_2]^{1/4}} - \frac{RT}{(\alpha_2 + \beta_2 + \beta_1)\mathcal{F}} \text{Log}\,[H^+]$$

Dans le cas d'un milieu alcalin, on obtiendrait des relations analogues.

Dans toutes les relations on peut, comme on l'a indiqué, déterminer la cinétique de l'attaque à partir des intégrales :

$$(M^+) = \int_0^\infty i_1\, dt \quad \text{et} \quad -(H^+) = \int_0^\infty i_2\, dt$$

qui sont intégrales dans le domaine toujours très étendu où les coefficients de transfert peuvent être regardés comme constants.

Confrontation de ces résultats avec les données de l'expérience.

Il eut été évidemment intéressant de trouver dans l'abondante littérature, consacrée aux phénomènes de corrosion, des données expérimentales permettant d'examiner les conclusions de la théorie, malheureusement si les résultats sur la vitesse de l'attaque des métaux les plus différents, dans les conditions les plus variées, abondent, les données relatives aux variations du potentiel en fonction de l'activité des ions en solution sont extrêmement rares, aussi

avons-nous jugé utile d'effectuer nous-même une étude systématique expérimentale ; malheureusement, de telles études sont longues et nous n'avons pu encore que les aborder ; néanmoins, les données déjà acquises et celles qui figurent dans la bibliographie apportent déjà la preuve de la validité de la théorie. Comme nos recherches personnelles feront l'objet de développements ultérieurs, nous nous bornerons donc à résumer les résultats actuellement obtenus.

Dans ces recherches, nous avons fait l'analyse électrochimique de la corrosion de quelques métaux purs : zinc, cadmium, aluminium, magnésium et mercure dans des solutions acides à différentes concentrations à l'oxygène et sous azote.

Les résultats obtenus permettent de vérifier, ainsi que le montrent à titre d'exemple quelques courbes expérimentales (fig. 1 et 2) qu'effectivement,

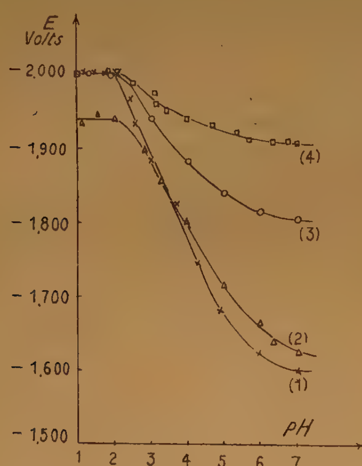


Fig. 1. — Courbes obtenues avec une électrode de magnésium. (1) et (2) : HCl $\frac{N}{10}$. — (3) : HCl $\frac{N}{20}$. — (4) : HCl $\frac{N}{50}$.

dans un domaine de pH étendu et correspondant approximativement à un système situé loin de l'équilibre, le potentiel de l'électrode varie linéairement avec le pH. Cependant, pour le début de l'attaque, on observe, pour des pH compris en général entre 0 et 2 (suivant les métaux et les conditions de corrosion), soit un potentiel constant, soit une légère variation de ce facteur, variation qui peut, dans certains cas, présenter un léger maximum. Les quelques données trouvées dans la littérature confirment entièrement ces conclusions. C'est ainsi que Y. Durdine et A. M. Markevitch (*), en étudiant la corrosion du chrome sous azote dans des solutions acides (HCl, SO_4H_2) allant de N à 15 N, ont obtenu des résultats identiques. Il en est de même des travaux d'Orenskaya (*) sur la corrosion du fer.

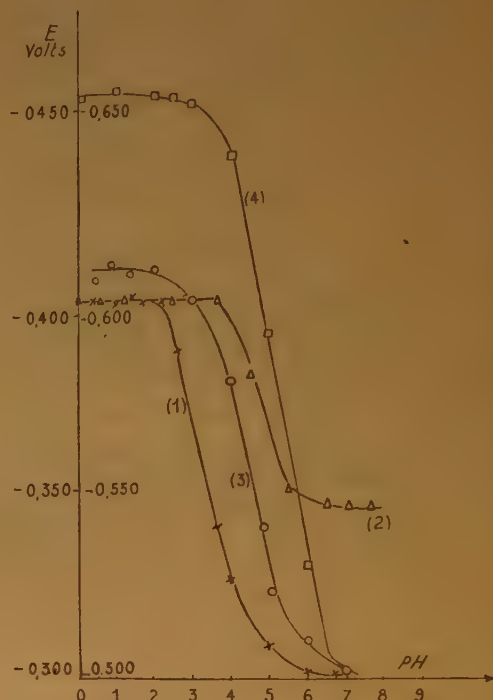


Fig. 2. — Echelle de gauche : (1) Cd NO_3H N, 50° C. — (2) Cd NO_3H N/10, 50° C.

Echelle de droite : (3) Zn NO_3H N, 25°. — (4) Zn NO_3H N/10, 25°.

Les recherches de L. Ya. Gurvitch et G. V. Akimov (**) apportent également pour le fer une confirmation à toutes ces données ; mais, en outre, dans les conditions où ces auteurs se sont placés, ils obtiennent, comme nous l'avons observé dans certains cas pour le magnésium, le zinc et le cadmium dans les faibles pH, une faible remontée du potentiel.

Enfin, un travail de B. Roald et W. Beck (***) sur la corrosion du magnésium dans des solutions d'acide nitrique contient des données relatives à la vitesse de corrosion en fonction du potentiel de l'électrode, d'où l'on peut déduire la courbe potentielle/pH, qui apportent également une confirmation.

(*) Y. Durdine et A. M. Markevitch, *Zhuru obstch. Khimi*, U. R. S. S., **19**, 21131, 1949.

(*) M. A. Oranskaya, *Leningrad Gasund Univ. Ser. Khim. Nauk.*, partie 5, 235, 1940.

(**) L. Ya. Gurvitch et G. V. Akimov, *Izvieskia. Akadem. Nau. U.R.S.S. Khim.*, 457, 1950.

(***) B. Roald et W. Beck.

Conclusions.

Si l'on compare cet ensemble de données aux résultats de la théorie, on peut donc considérer que sous la forme approchée sous laquelle elle a été exprimée (système loin de l'équilibre), la relation linéaire qu'elle permet de prévoir entre le potentiel de l'électrode et le logarithme de l'activité des ions actifs est vérifiée. (Tout au moins pour les métaux étudiés.)

Il reste à expliquer maintenant la manière dont varie le potentiel au début de l'attaque (faibles pH et pH négatifs). On peut tout d'abord songer à l'influence de la diffusion pour l'un des deux processus élémentaires, mais on voit immédiatement que le rôle de cet effet devrait, au contraire, correspondre à de très grandes variations de potentiel. La constance ou la faible variation du potentiel dans ce premier stade de la corrosion, peut être simplement expliquée, comme nous allons le voir, en considérant les courbes énergie potentielle-distance si utiles dans l'analyse de certains phénomènes d'électrolyse. Considérons donc le début de l'attaque, celui-ci correspond toujours à des potentiels très élevés et par suite à des surtensions considérables.

Dans la figure 3, I représente la variation de l'énergie potentielle de l'ion sec et III celle de l'ion hydraté ; la manière dont les courbes se coupent, très probables en raison de la valeur élevée de la surtension, correspond à des énergies d'activation très petites ou nulles ; dans ces conditions, l'intensité partielle de l'attaque est sensiblement indépendante du potentiel. La variation de α et de W au cours du processus de départ permet d'expliquer également les variations du potentiel que l'on peut obtenir dans cette région. Enfin, quand le pH augmente assez, le potentiel doit atteindre les régions telles que II où les coefficients de transfert sont constants.

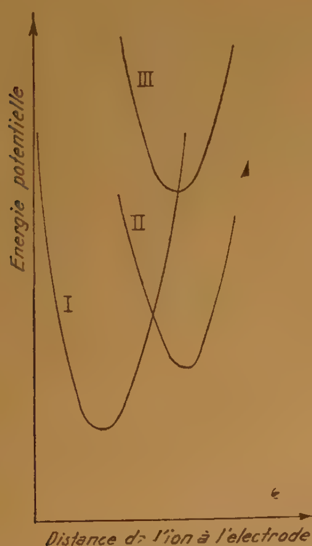


Fig. 3. — Courbe d'énergie potentielle.

DISCUSSION

M. Bockris. — Je crois que M. Audubert a tout à fait raison quand il dit que la méthode cinétique est seule correcte pour l'étude de la corrosion et cela est important, une tentative récente ayant été faite pour traiter ce phénomène irréversible au moyen d'équations thermodynamiques.

Dans la formulation de son équation fondamentale, la dernière de la première page, le terme [M+], concentration des cations dans la solution, devrait être remplacé par $[M+]\,e^{-\xi F/RT}$ où ξ est le potentiel, par rapport à la masse de la solution, du centre des ions dans la double couche adsorbée sur l'électrode avant décharge. Je crois aussi qu'il faudrait soustraire de V un potentiel électrocinétique dans le terme exponentiel ; l'expérience indique que ce terme est important et que son introduction change la forme de la dépendance de $v(i)$ par rapport au pH, autrement dit, la relation entre la corrosion et le pH.

De même (4e page), l'équation pour i_2 due à la diffusion doit, d'après moi, contenir un terme δ, sur la dernière ligne, où δ est l'épaisseur de la couche de diffusion.

M. Audubert. — Je suis d'accord avec M. Bockris qu'il serait en toute rigueur nécessaire de tenir compte de la variation possible du potentiel électrocinétique. Mais l'expérience nous a montré dans les vérifications de notre théorie que si le terme est important en valeur absolue ses variations sont faibles et d'ailleurs il est toujours possible de se placer dans des conditions expérimentales où sa constance est assurée : en travaillant à des forces ioniques assez grandes. C'est ainsi que dans le cas de la corrosion sauf pour le début du phénomène où précisément on obtient une indépendance du potentiel avec le pH, la variation relative de la force ionique reste faible.

Par ailleurs, je suis également d'accord avec M. Bockris, l'épaisseur de la couche de diffusion doit figurer dans l'expression et c'est par erreur que ce terme a été omis.

M. Potter. — J'ai demandé à M. Audubert quelles valeurs limites le « coefficient de transfert » α peut avoir ; il m'a répondu que les valeurs expérimentales de α sont entre 0,2 et 0,6 et que α ne peut excéder 1 probablement.

Il apparaît que l'équation $I = K[M+]\,e^{\frac{-W-\alpha F v}{RT}}$ peut être utilisée pour la détermination expérimentale de α puisqu'on peut l'écrire sous la forme de Tafel : $\eta = a + b \log i$ (η, surtension d'activation ; a et b, constantes ; i, densité de courant). Le résultats de Hammett, Frumkin et collaborateurs, Bockris et Azzam, ont montré que, dans le cas du dépôt d'hydrogène sur cathode de platine poli, α expérimental est voisin de 2. J'ai demandé à M. Audubert quelle était son explication de cette valeur 2. En réponse, MM. Audubert et Bonnemay ont dit que le processus à l'électrode de platine poli était compliqué par intervention de l'adsorption de l'hydrogène.

Je ne vois pas clairement comment l'adsorption de l'hydrogène pourrait fausser la détermination expérimentale de α. Il me semble plus probable que la quantité expérimentale déduite de la droite de Tafel ne peut être rigoureusement identifiée avec le « coefficient de transfert ».

La difficulté ci-dessus a été résolue récemment dans des mémoires de Bockris et Potter (*J. Chem. Phys.*, avril 1952 et *J. Electrochem. Soc.*, avril 1952). On y montre que la méthode théorique de M. Audubert doit tenir compte du processus déterminant la vitesse dans la réaction à l'électrode. Le facteur qui tient compte de ce fait est appelé μ par B. et P. ; c'est le nombre d'actes élémentaires du processus qui est nécessaire pour qu'un acte du processus total ait lieu. Par exemple, si le processus déterminant la vitesse est la décharge de l'ion H, $\mu = 2$; si c'est la recombinaison des atomes H, $\mu = 1$.

En employant les notations de M. Audubert, son équation devient :

$$I = K\,[M^+]\,e^{\frac{-W - \beta/\mu\, F v}{RT}}$$

β est le vrai coefficient de transfert ; $\beta/\mu = \alpha$ est le coefficient expérimental. Puisque μ maximum est 2, β maximum est 1 et la valeur α maximum peut ainsi être 2.

MM. Audubert et Bonnemay. — 1) MM. Audubert et Bonnemay n'ont jamais soutenu que le coefficient de transfert, α, de l'hydrogène sur platine poli ou sur différents métaux était plus grand que 1 ; ils n'ont obtenu de $\alpha > 1$ que sur le platine platiné (Bonnemay, Busso, *J. Chim. Phys.*, 46, 9-10, 1949).

Contrairement aux affirmations de M. Potter, pour tous les métaux polis, on trouve toujours $\alpha < 1$ (généralement $\alpha \# 0.5$). Il suffit d'examiner tous les travaux antérieurs (Volmer et Gruze, Frumkine, Hammett, Potter lui-même et Bockris, etc.) pour se rendre compte que la valeur de α calculée à partir de l'équation :

$$I = K\,[M^+]\,e^{\frac{-W - \alpha F v}{RT}}$$

est toujours voisine de 0,5.

Tout donne donc à penser que cette objection relève d'une divergence sur la définition de α : la grandeur nommée ainsi par M. Potter est l'inverse du coefficient de transfert.

2) M. Potter signale d'autre part qu'il ne voit pas comment l'adsorption pourrait entraîner une valeur apparente de α supérieure à l'unité.

Cette explication a été donnée dans une publication antérieure (R. Audubert et M. Bonnemay, *J. Chim. Phys.*, 47, 204, 1950) ; elle repose sur le fait que si l'on admet l'intervention de l'adsorption corrélativement à l'existence d'une décharge directe (fait imposé par l'expérience), l'ionisation doit s'effectuer de préférence sur les régions où l'hydrogène est adsorbé et la décharge sur les régions libres.

3) Enfin, précisons, ainsi qu'il a été indiqué dans de nombreuses et anciennes publications, que l'équation d'Audubert ne pouvait être appliquée qu'à un processus élémentaire.

M. Haïssinsky. — Je suis d'accord avec M. Audubert qu'un traitement cinétique des problèmes de la corrosion présente un progrès certain par rapport à un traitement purement thermodynamique. Il faut cependant remarquer que même la théorie exposée par M. Audubert ne peut pas donner une interprétation satisfaisante de la complexité du phénomène, étant donné qu'on y néglige un facteur essentiel, c'est la structure de la surface. En particulier, la surtension qu'on mesure se rapporte à la surface globale, tandis qu'en réalité ce sont les potentiels des *piles locales* qui déterminent les conditions de la corrosion.

M. Audubert. — En réalité, le phénomène de corrosion même dans les conditions les plus simples est toujours complexe, aussi il est difficile de connaître les potentiels locaux dûs aux inclusions métalliques ou aux hétérogénéités de structure. La mesure du potentiel de l'électrode ne peut que se rapporter à un état moyen.

M. Epelboin. — Il me semble que la confrontation de votre théorie du mécanisme de la corrosion avec les données expérimentales nécessite la mesure de variation de pH à l'échelle microscopique [$m\,\mu$ et en dessous] tant sur la surface du métal que dans son voisinage. D'autre part, le potentiel de l'électrode constituée d'une surface métallique soumise à la corrosion m'apparaît comme une valeur globale qu'il est peut-être délicat d'introduire dans votre théorie qui ne tient pas compte de la structure réelle des substances métalliques.

Dans notre laboratoire, nous étudions depuis plusieurs années le problème du passage direct des ions en solution lié à l'hypothèse soutenue par M. E. Darmois de la formation en tant que phénomène initial de l'électrolyse d'une couche d'ions adsorbés (couche de Stern). Cette couche est susceptible de produire de fortes variations de tensions à l'électrode, mais par suite de la complexité d'autres facteurs susceptibles d'influencer la tension globale mesurée, j'ai préféré utiliser pour de telles études deux méthodes purement électriques apparentées la première à la spectroscopie d'absorption, la seconde à la spectroscopie électrique d'émission.

Dans l'étude du mécanisme de la corrosion, il est peut-être difficile d'utiliser la première méthode qui consiste à relever l'impédance de l'électrode dans un large domaine de fréquences électriques, car cette mesure nécessite *la superposition du courant alternatif*. Par contre, l'emploi de la méthode apparentée à la spectroscopie d'émission permet de déceler et de relever directement par un *enregistrement* convenable sur un tube cathodique *la durée de vie du processus chimique* susceptible de se produire au cours de la corrosion.

Nous avons appliqué cette deuxième méthode à l'étude du polissage électrolytique et ceci nous a permis de séparer notamment dans le cas du brillantage de l'argent dans une solution de CNAg, le phénomène de passage direct de métal en solution de phénomènes chimiques liés à la formation alternée de cNAg et de AgOH.

M. Audubert. — 1) Les rapports qui existent entre le pH au sein du liquide et le pH au voisinage immédiat de l'électrode sont liés au potentiel électrocinétique ; cette conclusion s'applique, d'ailleurs également au potentiel ; or, sauf pour les valeurs de la corrosion au début de l'attaque où ainsi qu'on l'a dit, le facteur de structure est prédominant, la variation du potentiel électrocinétique doit être très faible, la force ionique restant sensiblement invariable. Dans ces conditions, les variations du pH dans les parties homogènes de l'électrolyte suivent les variations du pH dans les régions contiguës à l'électrode.

2) Il n'est pas douteux que la répartition du potentiel à la surface d'une électrode métallique est hétérogène (centres actifs, hétérogénéité de structure, inclusions, etc., etc.), qu'il y ait d'ailleurs ou non corrosion ; la mesure que l'on fait dans tous les cas d'un potentiel d'électrode n'a qu'une valeur statistique.

PHÉNOMÈNES DE POLARISATION DES MÉTAUX ET STRUCTURE DES SOLUTIONS

par R. PIONTELLI

TEXTE RÉSUMÉ

L'auteur a déjà insisté (1) sur les corrélations existant entre les surtensions des métaux (dans les réactions d'électrode concernant leurs propres ions) et leurs propriétés ioniques et réticulaires.

Dans le laboratoire de Milan, l'auteur et ses collaborateurs étudient maintenant, avec une technique expérimentale nouvelle les phénomènes de surtension concernant les différents métaux (électrodes mono ou polycristallines ; solvants aqueux, ou mixtes, ou non aqueux) dans des différentes conditions de composition des solutions et de température.

Au fur et à mesure que le matériel expérimental à notre disposition s'accroît, l'image, que la théorie de Nernst nous propose, des processus d'échange de matière aux électrodes, nous semble toujours plus simpliste. Ces échanges nous apparaissent maintenant comme des véritables réactions hétérogènes, avec participation *directe et simultanée* des deux phases, sous l'influence activante de la température et des champs électriques. Une série de recherches ont eu pour objet l'étude des corrélations éventuelles entre la structure probable des « complexes de solvatation » et les surtensions.

Le matériel actuellement disponible démontre, assez clairement, que la « réactivité » des complexes de solvatation dans les processus d'échange aux électrodes correspond assez bien aux prévisions qu'on peut fonder sur la structure attribuable à ces complexes d'après les théories modernes de la liaison chimique et les données « chimiques ».

Par exemple, la condition plus générale, dans la séparation cathodique des métaux à inertie électrochimique, correspond à la destruction de complexes de solvatation très stables, dans lesquels le métal est « caché » par une couche complète et engagé en des liaisons peu déformables, tandis que ces complexes doivent évoluer sans une coopération efficace de la phase métallique.

Les propriétés des complexes de solvatation de certains métaux intermédiaires (Zn, Cu, In) justifient d'ailleurs l'asymétrie existante entre leurs surtensions cathodiques et anodiques.

Les lois de la cinétique des processus d'électrode dépendent d'ailleurs, en plus des propriétés internes des deux phases en réaction, de la structure de la région interphase et de l'état de surface du métal. L'intervention des anions est souvent importante du point de vue cinétique, et peut concerner soit la structure de la région interphase, et celle des complexes de solvatation, soit leur possibilité d'interaction avec la surface métallique et leur formation.

---

(1) R. Piontelli. — *J. de Chimie Phys.*, **45**, 115 (1948) ; **46**, 288 (1949). C. R. de la 2e Réunion du Comité Internat. de Thermodynamique et Cinétique Electrochimique (Milan, 1950) ; Ed. Tamburini, Milan, 1951 ; pp. 79, 136, 149, 163, 185.

SUR QUELQUES EXEMPLES DE PERTURBATIONS APPORTÉES DANS L'ÉLECTROLYSE PAR L'INFLUENCE DE FACTEURS SUPPLÉMENTAIRES

par Pierre JOLIBOIS

Dans le schéma que nous avons donné précédemment sous forme graphique de l'électrolyse théorique d'un sel, nous avons essentiellement supposé que le milieu était non agité et que les différentes couches liquides étaient réparties par ordre de densité croissante vers le bas afin d'éviter tout mélange perturbateur.

La deuxième condition est le plus souvent réalisée par nature dans un tube en U. Par exemple, les solutions de sulfate de sodium, de soude et d'acide sulfurique se classent ainsi, dans le cas d'une normalité M/2 :

SO_4H_2	1,03
2 NaOH	1,04
SO_4Na_2	1,06

Ceci tient à la contraction qui se produit généralement lors de la combinaison d'une base avec un acide.

Lorsque l'expérience dure longtemps et que les couches sont dans l'ordre inverse des densités, il peut en résulter quelques perturbations que nous avons analysées :

Supposons que dans le vase anodique (*), par exemple, l'acide vienne se mélanger au sel, le phénomène se complique par suite d'une superposition d'ions dans le mécanisme du transport. Les ions sodium qui transportent le courant vers la cathode ne sont plus seuls. Une partie des coulombs est transportée par des ions H. Il en résulte que si nous mesurons le rendement électrique de l'opération chimique, nous devons trouver une perte qui sera une fonction décroissante de la concentration.

Voici les résultats obtenus à partir d'une solution de nitrate de sodium à 18° :

Solution	Concentration moléculaire	Rendement en % soude coulomb à la cathode
5 M	0,097	100
N	0,018	92,6
N/5	0,0036	89,6
N/25	0,00072	66,9

Les expériences que nous avons réalisées avec le sulfate de cuivre sont encore plus caractéristiques.

Si nous électrolysons avec des électrodes de platine une solution de sulfate de cuivre placée dans deux vases l'un anodique, l'autre cathodique, reliés entre eux par un tube capillaire muni d'un robinet, au bout d'un certain temps le liquide cathodique se charge d'acide sulfurique libre. Un bilan chimique de l'opération montre en même temps que les ions SO_4 ont migré vers la cathode suivant la loi habituelle.

Comment expliquer cette mise en liberté d'acide sulfurique libre ?

Cette acidité vient surement de l'anode ; en effet, 1°) le bilan de l'acidité à l'anode est très inférieur à celui qu'il devrait être d'après le nombre de coulombs ; tandis que la somme de l'acidité anode et cathode correspond au nombre de coulombs dépensé.

2°) Si on remplace l'anode en platine par une anode en cuivre, ce qui est une manière d'éliminer l'acidité libre de l'anode au fur et à mesure de sa formation, le phénomène disparaît complètement.

L'explication est extrêmement simple. Les ions H beaucoup plus rapides que les ions Cu sont attirés vers le vase cathodique. Ils y rencontrent des ions SO_4 qui n'ont pas encore eu le temps de rejoindre

---

(*) L'électrolyse a été exécutée dans un vase séparé en deux parties (anodique et cathodique) séparées par un robinet (du type des appareils à mesurer les nombres de transport).

le vase anodique. L'ensemble des ions au sein de l'eau crée l'acidité.

Voici, à titre d'exemple, le bilan d'une expérience qui illustre cette explication : deux vases de 20 cm^3 sont reliés par un tube fin en chlorure de polyvinyle de cinq mètres de long. Un coulombmètre à hydrogène dégage pendant l'opération 25,6 de gaz (0° ; 760 mm). Le sulfate de cuivre est M/10.

Dans ces conditions, l'acidité n'a pas eu le temps d'atteindre le vase cathodique et on y a recueilli 72 millig. de Cu. Dans le vase anodique, l'acidité est 63,6 % de ce qui correspond aù poids de cuivre calculé. Dans le tuyau qui relie les vases, l'acidité est 36,1 % par rapport au poids de cuivre. On retrouve donc bien ainsi l'acide total faradique, mais une partie s'est échappée du vase anodique sans avoir eu le temps de rejoindre le vase cathodique à cause du long chemin à parcourir.

POLAROGRAPHIE DE L'ACIDE RHODIZONIQUE ET SUBSTANCES VOISINES

par P. SOUCHAY et F. TATIBOUET
(Laboratoire d'Enseignement de Chimie, Faculté des Sciences de Paris)

RÉSUMÉ

Dans ce travail, nous étudions le comportement polarographique de l'acide rhodizonique et de ses produits de réduction (tétrahydroxyquinone et hexahydroxybenzène). La polarographie confirme la forte dismutation de la tétrahydroxyquinone dans une certaine zone de pH, ainsi que la grande différence de structure entre l'acide rhodizonique et ses ions. Quant au triquinoyle, son comportement oxydo-réducteur (et par suite sa structure) ne l'apparentent pas aux substances précédentes. Les mesures antérieures de potentiel d'oxydo-réduction ont été étendues à un plus large domaine de pH.

I. Généralités

1) Parmi les fonctions organiques, la fonction quinone est l'une des plus réductibles. Les systèmes quinone-forme réduite (hydroquinone) sont aussi les rares systèmes oxydo-réducteurs organiques présentant une réversibilité parfaite ([1]) : potentiel bien défini, dont les variations sont conformes aux prévisions thermodynamiques, et se fixant rapidement. Grâce à cette dernière propriété, les potentiels de demi-vagues polarographiques E 1/2, sont identiques à ceux obtenus (dans les mêmes milieux), avec une électrode de platine, lorsque le rapport

$$\frac{\text{forme oxydée}}{\text{forme réduite}} = 1.$$

Il était intéressant de rechercher si l'accumulation des fonctions quinones favorisait leur réduction, ce qui nous a conduit à étudier l'acide rhodizonique et le triquinoyle.

Le produit de réduction de l'acide rhodizonique (R.D.Z.) est la tétrahydroxyquinone (THQ), qui se réduit elle-même en hexahydroxybenzène (H.H.B.), substances qui ont été également étudiées.

2) Le comportement oxydo-réducteur, à l'électrode de platine, du système RDZ-THQ-HHB a déjà été étudié par Preisler, Berger et Hill, dans l'intervalle de pH 3,50-9,88. Dans cet intervalle, la réversibilité est complète, et le potentiel de demi-réduction varie avec le pH suivant des droites dont la pente change, conformément aux relations classiques, lorsque le pH devient égal au pK d'un des constituants.

Les auteurs américains ont mis en évidence une propriété remarquable de la THQ : dans certaines conditions de pH, elle se comporte simplement comme un mélange de RDZ et HHB (dismutation).



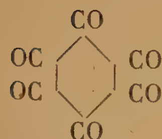
$$2\ (\text{THQ}) = (\text{RDZ}) + (\text{HHB})$$

Ceci se traduit, sur les courbes de titrage (*), par l'absence d'accident au point d'équivalence de la THQ.

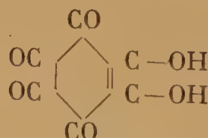
Ainsi, nous avons représenté, figure 7, les courbes donnant, pour quelques pH, le potentiel E en fonction de x, nombre d'électrons/gr. d'agent réducteur ajoutés par mol. de rhodizonate ($x = 2$ correspond à la THQ, et $x = 4$ à l'HHB).

La courbe obtenue à pH 7,98 donne un point d'équivalence net pour $x = 2$ (THQ) : les deux systèmes THQ-RDZ d'une part, et THQ-HHB sont bien séparés. Par contre, celle obtenue à pH 5,48 est continue pour $x = 2$; ceci, joint au fait que les potentiels relatifs à $x = 3$ et $x = 1$ ne diffèrent que

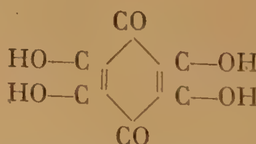
(*) Titrage de RDZ par un agent fortement réducteur (hydrosulfite), ou titrage de HHB par un agent oxydant (ferricyanure).



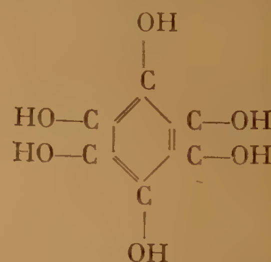
triquinoyle



acide rhodizonique



tétrahydroxyquinone



hexahydroxybenzène

de 27^{mv} prouve que la THQ est très fortement dismutée à ce pH (*).

Dans ce dernier milieu, le comportement de la THQ rappelle celui de la quinhydrone, qui, polarographiquement se conduit comme un mélange, quinone-hydroquinone. Il s'ensuit que, dans un tel intervalle de pH, et si les conditions de réversibilité sont bien satisfaites :

Les polarogrammes doivent comporter une seule vague à 4 F, moitié anodique et moitié cathodique pour la THQ, entièrement cathodique pour le RDZ, entièrement anodique pour le HHB ; les E 3/4 et E 1/4 des vagues de ces trois substances doivent coïncider (lorsque les corrections de chute de tension iR ont été faites).

Dans les chapitres suivants, nous recherchons dans quelle mesure ces prévisions sont vérifiées, ce qui nous a conduit à mettre en évidence, d'intéressantes particularités dans le comportement des rhodizonates.

II. Mode opératoire

Les polarogrammes s'effectuaient dans des tampons de Prideaux et Ward (**).

L'électrolyte de base était Cl Na $\frac{M}{10}$, mais en milieu acide, nous avons substitué aux ions Cl— des ions ClO_4^-, car en raison des potentiels peu élevés (en valeur négative) de ces substances, leurs vagues eussent été masquées par la vague anodique des ions Cl^-.

Le tampon était soigneusement désaéré (car certains des systèmes deviennent très réducteurs en milieu alcalin), et la substance à étudier, introduite ensuite à raison de 2 cc de solution 1,35, 10^{-2} (*) pour 25 cc de tampon, soit une concentration finale de 10^{-3}.

Nous avons été amené également à faire des mesures de potentiels d'oxydo-réduction, pour compléter celles de Preisler, Berger, Hill, vers les pH plus acides. Au lieu de titrer le RDZ par un réducteur on réalisait des mélanges de $y$cc ($0 < y < 2$) de solution de THQ + $(2 - y)$cc de rhodizonate de sodium ($0 < x < 2$) ou de HHB ($2 < x < 4$), 1,35 10^{-2} avec 25 cc de tampon ce qui conduisait à des solutions de concentration totale 10^{-3} en (oxydant + réducteur), dont nous mesurions le potentiel à l'aide d'une électrode de platine sous atmosphère d'azote.

Enfin, nous avons effectué de la même façon, des mesures de potentiel d'oxydo-réduction sur des mélanges RDZ-triquinoyle.

Préparation des produits.

Rhodizonate de sodium. — Méthode de Preisler-Berger (mais en utilisant de l'acétate de sodium au lieu d'acétate de potassium).

Tétrahydroxyquinone. — Méthode de Preisler-Berger ([5]).

Triquinoyle. — Méthode de Gutzeit ([7]), mais en opérant sur la tétrahydroxyquinone (au lieu de diamino-tétrahydroxybenzène).

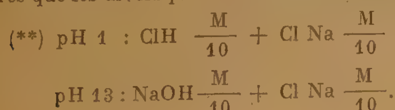
Hexahydroxybenzène. — Méthode de Nietzki-Benckiser ([8]), mais en opérant sur du rhodizonate de potassium, préparé selon ([5]). On obtient des aiguilles légèrement teintées en gris-violacé.

Notations.

Dans les polarogrammes, les potentiels sont donnés par rapport à l'électrode au calomel saturée. Ils sont généralement négatifs, mais nous n'y faisons pas figurer le signe — par raison de simplicité ; dans les cas où ils sont positifs, nous y affectons le signe + ; E1/4, E1/2, E 3/4 signifient, comme d'ordinaire, les valeurs du potentiel pour lesquelles le courant atteint les 1/4, 1/2, 3/4 de sa valeur limite.

Dans la figure 6, qui résume les résultats potentiométriques de Preisler-Berger-Hill, ainsi que les nôtres (potentiométriques et polarographiques), tous les potentiels sont exprimés par rapport à l'électrode à hydrogène normale (nous avons donc fait la transformation nécessaire en ce qui concerne les potentiels polarographiques).

(*) Elle n'est cependant pas entièrement dismutée. En effet, l'expression $E = E_0 + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{(\text{oxydant})}{(\text{réducteur})}$, les ( ) désignant les activités ou, en première approximation, les concentrations, devrait donner dans le cas présent, si nous supposons la THQ inexistante (entièrement dismutée) $E = E_0 + \frac{RT}{4F} \log \frac{4-x}{x}$. Il est facile d'en déduire que les potentiels mesurés pour $x = 1$ et $x = 3$ devraient différer de 15^{mv}, alors qu'ils diffèrent en réalité de 27^{mv} à pH 5,22 ou 5,48. En comparant les deux valeurs, on conçoit qu'on puisse en déduire la proportion de THQ dismutée comme l'ont fait Schwarzenbach et Suter ([9]). Le problème se traite exactement de la même façon que celui de la formation des semiquinones. Consulter pour celles-ci les travaux de Michaelis ([10]) et Brdicka ([11]), à cette différence près que les divers processus font intervenir le double d'électrons.



(**) pH 1 : ClH $\frac{M}{10}$ + Cl Na $\frac{M}{10}$

pH 13 : NaOH $\frac{M}{10}$ + Cl Na $\frac{M}{10}$.

(*) Solution alcoolique pour la THQ.

III. Comportement de l'acide rhodizonique et de ses ions

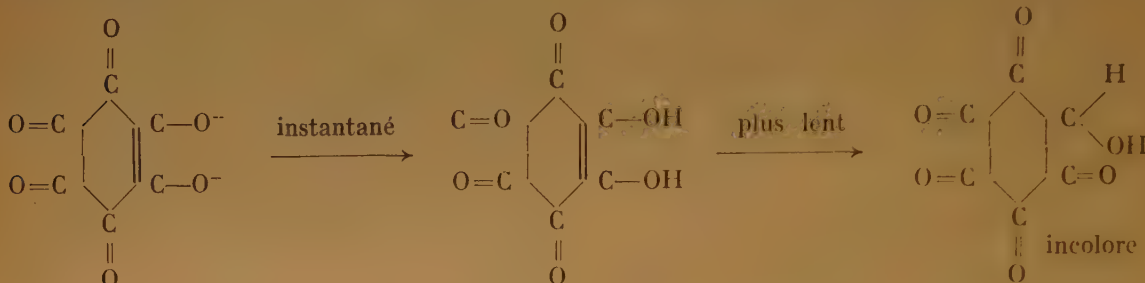
1. *pH voisins de* 6

La réduction se fait en une seule vague, correspondant à 4 F (formation de HHB) (*), comme le montre la figure 1, pH 6,45.

Aucun palier intermédiaire n'annonce la formation de THQ. Après correction de chute de potentiel, les potentiels E 1/4 et E 3/4 concordent avec ceux mesurés potentiométriquement, et représentés figure 6 (courbe supérieure : $x = 1$; courbe inférieure : $x = 3$).

La décoloration du rhodizonate introduit dans un tampon acide est rapide, mais non instantanée ; il en va de même pour la vague polarographique. La figure 3 représente la hauteur de vague en fonction du temps en minutes à pH 3,9 et 3,1. Nous voyons que la transformation est très rapide, surtout aux faibles pH (*).

Il est donc certain que l'introduction de rhodizonate de sodium dans le tampon acide, donne instantanément l'acide coloré de même constitution que l'ion (les phénomènes liés à l'ionisation étant instantanés), mais que cet acide coloré se transforme rapidement en forme incolore plus stable.



Ceci prouve :

a) que le processus est parfaitement réversible (coïncidence des potentiels polarographiques avec les potentiels statiques, eux-mêmes réversibles) ;

b) que la THQ est fortement dismutée.

2. *pH* < 6

a) Ajoutons une solution de rhodizonate de sodium à un tampon de pH < 5 : la forte coloration du rhodizonate ne se maintient pas, et la solution s'éclaircit rapidement. Aux pH < 3, elle devient complètement incolore : ce phénomène s'explique aisément en admettant que l'acide rhodizonique (forme non dissociée) est incolore (**).

Le comportement polarographique de telles solutions varie parallèlement au comportement colorimétrique : au-dessous de pH 5, lorsque le pH décroît, la vague du rhodizonate décroît également, et s'annule pratiquement au-dessous de pH 3,2 (fig. 1 : pH 5,15 ; 4,5 ; 3,9 ; 3,2 ; 2).

Ces phénomènes se compliquent par l'intervention de l'ion monovalent intermédiaire, intervention simultanée parce que pK_1 est voisin de pK_2 (**), si bien qu'il est difficile de fixer le rôle de chaque ion séparément.

b) En même temps que disparaît la vague de l'ion RDZ (dont les E 1/4 et E 3/4 coïncident toujours avec les potentiels potentiométriques), apparaît une autre vague bien plus négative, dont l'importance augmente lorsque le pH décroît (la somme des deux étant constante), et qui ne peut être que celle de l'acide.

Il est remarquable que les potentiels de la vague acide soient plus élevés que ceux de l'ion, contrairement à la règle générale. Cette exception est due à

(*) En réalité, la hauteur n'est que 1,8 fois (et non 2 fois) celle de la quinone à concentration égale. Ce phénomène semble assez général dans l'étude des quinones substituées et leurs dérivés (voir Doskocil) (2).

(**) La réalcalinisation fait apparaître de nouveau la couleur orange, preuve que la décoloration n'est pas due à une destruction.

(*) En principe, dans la figure 3, la hauteur au temps 0 devrait être environ 60 mm, mais la vitesse est telle que la transformation est déjà notable dans le temps compris entre le mélange des réactifs et le moment (choisi comme temps 0) de la première lecture.

(**) Les valeurs données par les divers auteurs sont les suivantes :

	pK 1	pK 2
Carpéni (12), Schwarzenbach, Suter (9)	3,15	4,9
Preisler, Berger, Hill (6)	4,1	4,5

Nos expériences polarographiques, dans les milieux que nous avons utilisés, concordent mieux avec les valeurs des auteurs américains : la figure 1 montre en effet que les vagues de l'acide et des ions deviennent égales dans la région comprise entre pH 4 et 4,5. Les valeurs des premiers auteurs sont néammoins plus dignes de foi, parce qu'obtenues par titrage direct.

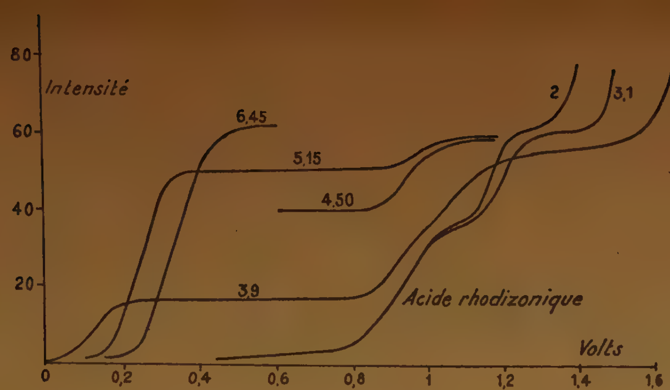


Fig. 1.

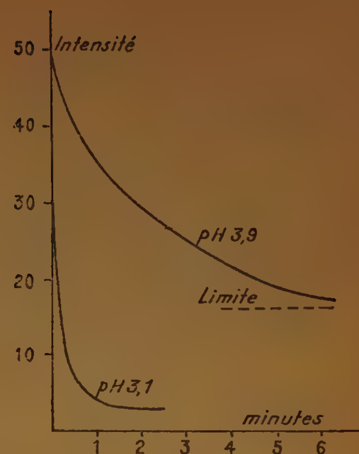


Fig. 3.

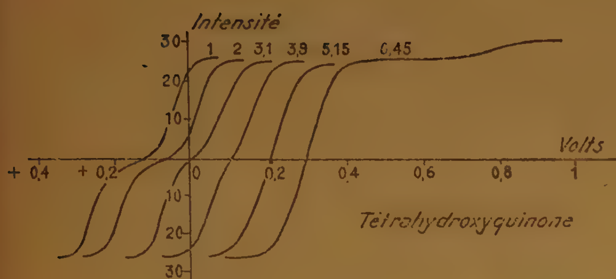


Fig. 2.

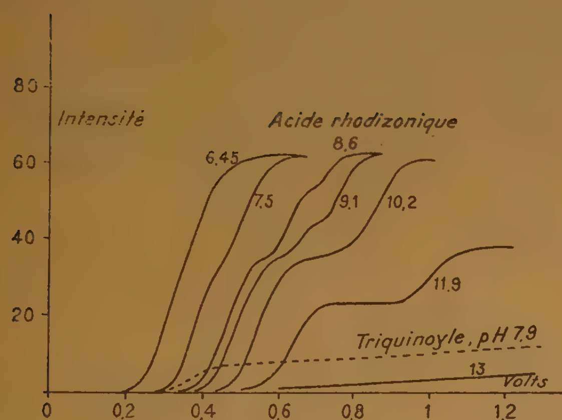


Fig. 4.

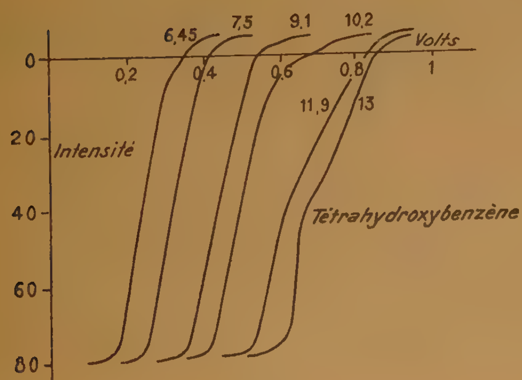


Fig. 5.

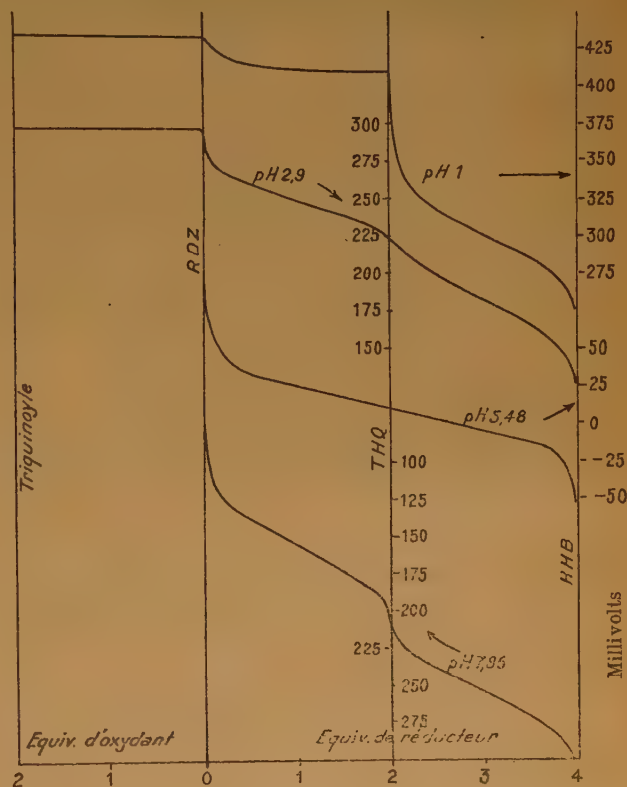
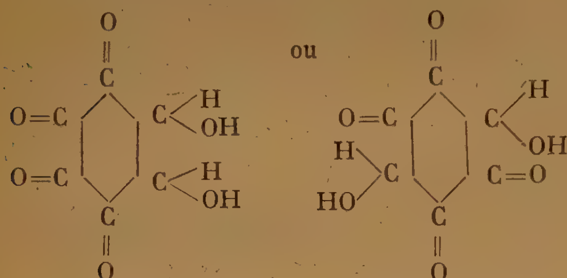


Fig. 7.

ce que les constitutions de l'acide et de l'ion sont très différentes : l'acide n'ayant plus la structure quinonique, perd la facilité de réduction inhérente à cette structure.

c) Si nous examinons plus en détail la vague de l'acide, nous remarquons qu'elle tend à se dédoubler lorsque le pH décroît ; à pH 2 et 3,2, la séparation est nette, la première correspond donc à la réduction en THQ, et la deuxième à la réduction de la THQ en HHB (*).

Or, à pH 2, le potentiel de réduction de la THQ, mesuré dans une solution de celle-ci (voir ci-dessous) est voisin de 0, donc bien inférieur à la valeur obtenue ici. On ne peut l'expliquer que par le fait que la forme de THQ réduite est différente de la forme habituelle : comme la THQ provient ici de la forme *incolore* de l'acide RDZ, elle doit posséder une structure voisine de celui-ci, soit :



C'est une structure instable (**), néanmoins sa vitesse de transformation en forme ordinaire n'étant probablement pas instantanée, il est possible d'observer sa réduction, plus difficile que celle de la structure habituelle, pour des raisons identiques à celles données pour l'acide RDZ incolore.

3) pH > 6

a) L'examen des courbes potentiométriques potentiel-pH (fig. 6) montre qu'au-dessus de pH 7, elles s'écartent l'une de l'autre, preuve que la THQ cesse de se dismuter.

Si les courbes polarographiques sont réversibles (comme vers pH 6), les vagues doivent se scinder, par apparition du palier de la THQ. Effectivement, le palier de cette dernière commence à se dessiner vers pH 7,5 (fig. 4), et devient net au-dessus de pH 8,5 (*).

Mais dans cette dernière zone, la deuxième vague (réduction de la THQ en HHB) se scinde en deux vagues partielles, la vague la plus négative se développant aux dépens de l'autre lorsque le pH augmente, si bien qu'elle devient unique à pH > 9,8 (voir figure 4, pH 10,2).

Conformément à l'habitude, il est naturel d'attribuer la première vague partielle à la THQ elle-même, et la deuxième à l'ion correspondant, le pH auquel elles sont égales coïncidant avec le pK de cette substance. Mais on aboutit ainsi à un pK de 8,6, bien plus élevé que le pK vrai, qui est 6,8 ([6]). Ceci n'est pas étonnant, et s'explique facilement par la théorie des « courants de recombinaison » de Brdicka (**).

Les E 1/2 de la première vague partielle coïncident avec les valeurs mesurées potentiométriquement. Quant à ceux, plus élevés, de la deuxième vague, ils sont représentés figure 6 courbe inférieure en traits discontinus.

b) Au-dessus de pH 10, le comportement polarographique est donc redevenu simple : vague de réduction de l'ion RDZ en ion de la THQ, suivie de la vague de réduction de l'ion THQ.

Mais aux pH > 11, la hauteur de ces deux vagues décroît, et s'annule pratiquement vers pH 13. Ceci est dû à la dégradation bien connue des rhodizonates en dérivés croconiques, qui a lieu en milieu alcalin ([13]).

IV. Comportement de la tétrahydroxyquinone

1. *pH voisins de* 6

Si la THQ se comporte réversiblement dans cette zone, les E 1/4 et E 3/4 de sa vague seront les mêmes que ceux de l'acide RDZ (qui lui-même se comporte réversiblement). Etant donné que la THQ est très dismutée, elle doit se comporter comme un mélange équimoléculaire de HHB et RDZ, c'est-à-dire présenter une vague unique composée d'une partie anodique et d'une partie cathodique d'égale importance, ce qui est le cas.

(*) Dans ces conditions, les deux vagues devraient être d'égale hauteur, puisque chacune correspond à 2 F. En réalité, la deuxième est notablement moins haute que la première. Cela s'explique, car la T H Q (comme nous le verrons à propos de celle-ci) a une hauteur de vague sensiblement inférieure à la normale.

(**) En effet, la réduction, par $Sn\,Cl_2$, d'une solution d'acide R D Z en milieu acide (forme incolore) donne la T H Q colorée.

(*) Pour des raisons déjà indiquées lors de l'étude en milieu acide, la deuxième vague est notablement inférieure à la première.

(**) La forme non ionisée se réduisant plus facilement que la forme ionisée, se régénère continuellement aux dépens de celle-ci (par déplacement d'équilibre) au fur et à mesure de sa réduction. A un pH donné, sa concentration est donc apparemment plus forte qu'elle n'est réellement ; il s'ensuit une valeur apparente du pK trop élevée ([4]).

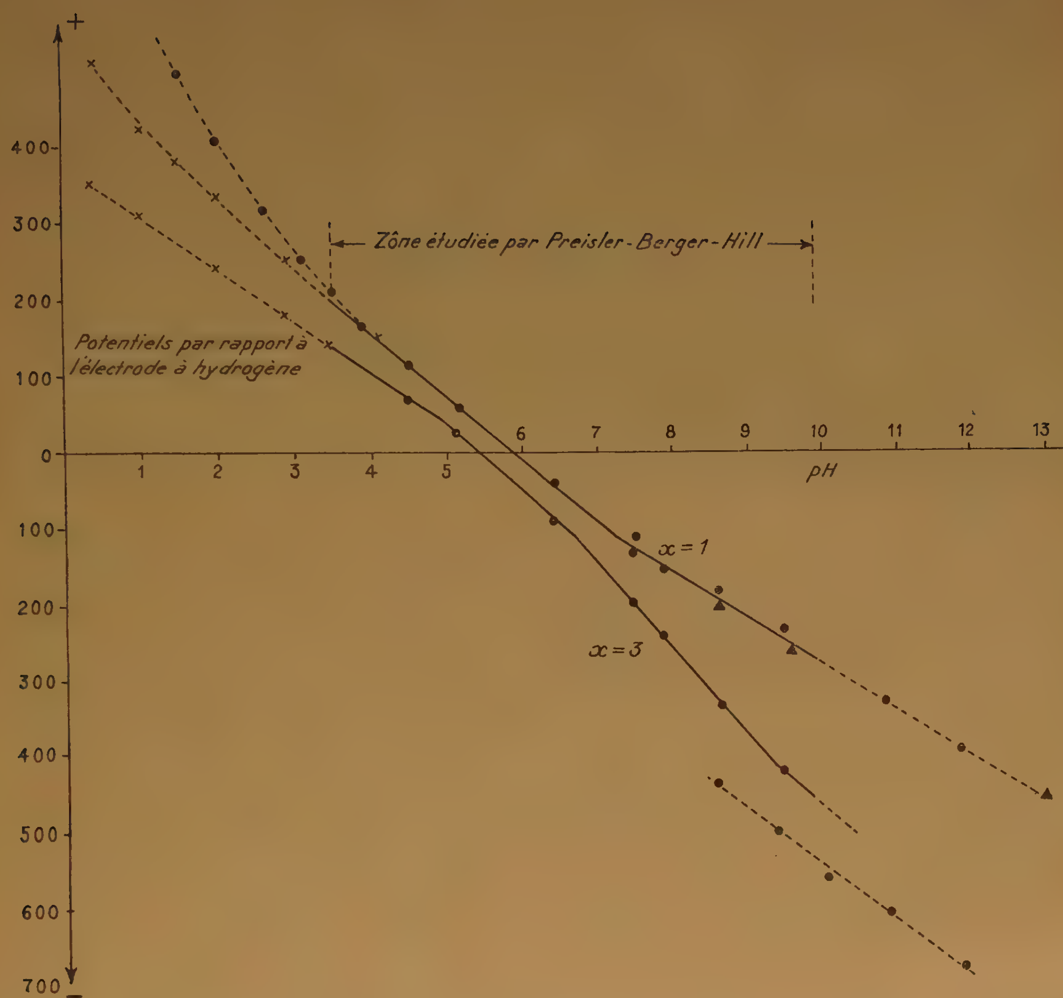


Fig. 6.

● Valeurs obtenues par polarographie.
× Valeurs obtenues par potentiométrie.
▲ Valeurs obtenues par polarographie de H. H. B.

On notera cependant les points suivants, valables pour les polarogrammes effectués aux autres pH :

a) La partie cathodique est suivie d'une vaguelette supplémentaire (fig. 2, pH 6,45), dont la nature n'a pu être précisée, mais qui se retrouve également dans les polarogrammes d'hydroxyquinone obtenus par Poupe [3].

b) La hauteur totale des vagues devrait correspondre à deux fois celle de la quinone à concentration égale. Elle est en réalité de 1,6 fois. Nous avons déjà fait une remarque analogue dans l'étude du RDZ ; ce comportement anormal a été observé également par Doskocil [2] dans l'étude des orthoquinones.

2. *pH* > 6

Jusqu'à pH 9, le comportement est très analogue à celui du rhodizonate, en ce qui concerne les valeurs des potentiels et la forme des vagues, mais pour les raisons précédemment invoquées, elles présentent une partie anodique et une partie cathodique d'égale importance.

Au-delà de pH 9, nous avons été gêné par des considérations de solubilité, aussi le comportement de la THQ a-t-il été étudié sur la deuxième vague du RDZ (voir chapitre relatif à celui-ci).

3. *pH* < 6

a) Il faut admettre qu'à pH < 5, la dismutation de la THQ n'a plus lieu en proportions notables. Si en effet elle était importante, la partie cathodique des vagues appartiendrait en réalité à l'acide RDZ, et devrait donc présenter deux vagues (*), ce qui n'est pas le cas.

D'ailleurs, les résultats potentiométriques prouvent la disparition de la dismutation [6], comme le montre la croissance de l'écart des potentiels entre $x = 1$ et $x = 3$.

pH	5,80	5,48	5,22	4,98	4,54	4,08	3,84
Ecart (mv)	27	26	27	32	41	45	57

De ces valeurs, on déduit que la dismutation cesse au-dessous de pH5, à tel point que l'écart devient suffisant pour se manifester par un point d'inflexion sur les courbes de titrage vers pH 2,9 (fig. 7) et sur les polarogrammes (voir fig. 2, pH 3,1).

b) Ainsi au-dessous de pH 3,2, les parties anodique et cathodique des polarogrammes sont nettement scindées.

(*) Celle de l'ion et celle de l'acide incolore (voir chapitre de l'acide R D Z).

— En ce qui concerne la partie cathodique, les potentiels de demi-vague (déterminés jusqu'à pH 1) se placent sur la courbe donnant, en fonction du pH, les potentiels du système THQ-HHB, prouvant ainsi la réversibilité de la réduction polarographique.

— En ce qui concerne la partie anodique (qui correspond à l'oxydation en acide ou en ions RDZ), on remarque qu'aux pH > 4, le potentiel de demi-vague correspond à celui de réduction de l'ion RDZ (voir chapitre correspondant) ; il est donc très différent de celui de l'acide.

Aux pH < 3,5 le potentiel de demi-vague continuera à être bien inférieur à celui de réduction de l'acide RDZ ; il doit sans doute correspondre à l'oxydation en acide coloré instable, de même structure que l'ion RDZ ou la THQ.

Néanmoins, le processus anodique a perdu tout caractère de réversibilité : s'il y avait réversibilité, les valeurs du potentiel de demi-vagues devraient se placer dans le prolongement de la courbe relative à $x = 1$, figure 6, au-dessous de pH 3,5 ; il n'en est rien, et l'écart s'accentue lorsque le pH diminue, aussi les parties cathodique et anodique des polarogrammes se séparent-elles d'autant plus que le pH est plus bas.

V. Comportement de l'hexahydroxybenzène

1. *pH voisins de* 6

Si l'HHB se comporte réversiblement dans cette zone, les E 1/4 et E 3/4 seront les mêmes que ceux des RDZ et THQ (après correction de chute de tension). La vague aura même hauteur, mais sera entièrement anodique, ce que nous avons effectivement observé (*) (fig. 5, pH 6,45).

Contrairement a ce qui a été observé pour la THQ et le RDZ, les vagues ont la hauteur théorique, et sont même légèrement supérieures (2,1 fois la hauteur de la quinone).

2. *pH* < 6

Le comportement est entièrement analogue à celui de la THQ, mais les vagues sont toutes anodiques. En particulier, aux pH acides, elles sont scindées en deux vagues égales.

3. *pH* > 6

Au-dessus de pH 7, le comportement diffère de celui de la THQ et du RDZ. En particulier, les vagues restent uniques (4 F) jusque vers pH 10,5.

(*) La petite partie cathodique provient d'une légère oxydation de l'échantillon utilisé.

Leur E 3/4 est moins élevé que le potentiel de demi-vague correspondant à la réduction de la THQ (*). C'est une preuve que, dans cette région, l'oxydation du HHB est irréversible.

Par contre, E 1/4 de ces vagues uniques est le même que le potentiel de demi-vague correspondant à la réduction du RDZ en THQ, preuve que l'oxydation de la THQ est réversible.

Cette réversibilité subsiste aux pH $> 10,5$, où la vague de l'HHB se scinde en deux parties : la deuxième (oxydation en THQ) étant manifestement irréversible étant donnée sa forme irrégulière (fig. 5). L'oxydation de la THQ en RDZ (1re partie) est, par contre, toujours réversible, car les E 1/2 se placent dans le prolongement des valeurs obtenues potentiométriquement (non déterminées au-delà de pH 10), ce qui permet de prolonger les déterminations jusqu'à pH 13. Ainsi, quoique le RDZ soit dégradé en milieu alcalin, on peut néanmoins observer la vague correspondant à sa formation par oxydation de la THQ, sans doute parce que la vitesse de dégradation est trop lente par rapport à la vitesse d'oxydation de la THQ.

VI. Comportement du triquinoyle

Alors qu'il existe des relations étroites entre courbes polarographiques de HHB, THQ, RDZ, relations impliquant fréquemment la réversibilité, le triquinoyle, au point de vue oxydo-réduction, ne présente aucune parenté avec les substances précédentes. Entre autres :

1°) Il n'existe, à aucun pH, de courbe polarographique anodique d'oxydation du RDZ en triquinoyle.

2°) La réduction du triquinoyle, contrairement à celle des substances précédentes, est malaisée. En milieu acide, la vague est masquée par la décharge des ions H^+ de la solution de base ; en milieu moins acide, elle est plus négative que celle du RDZ, et six fois moins haute (courbe en pointillé, fig. 4). Ce comportement s'explique si l'on admet que le triquinoyle (qui retient énergiquement $6H_20$), se conduit comme une héxacétone hexahydratée, plutôt que comme une polyquinone.

VII. Compléments a l'étude potentiométrique

Les potentiels normaux des systèmes RDZ—THQ, THQ—HHB, ou RDZ—HHB ont été donnés par Preisler-Berger-Hill, dans une grande étendue de pH (3,50 à 9,88).

1°) En ce qui concerne le système THQ—HHB, nous avons prolongé les mesures de ces auteurs jusqu'à pH 0,4 sans difficulté. (Voir fig. 6 et fig. 7, courbe de titrage à pH 1). Les potentiels concordent avec ceux déterminés polarographiquement.

2°) En ce qui concerne le système RDZ—THQ en milieu alcalin, les mesures ont pu être prolongées, grâce à la polarographie, dans une zone alcaline où le RDZ était instable, jusqu'à pH 13 (voir chapitre de l'HHB).

3°) En ce qui concerne le système RDZ—THQ, en milieu acide, les courbes ont l'allure donnée figure 7 (pH 1). Elle rappelle tout à fait celle des courbes de titrage dans lesquelles un seul constituant (en l'occurence la forme réduite) est actif (*). Un tel comportement devient surtout apparent au-dessous de pH 2,5. c'est-à-dire au moment où l'acide RDZ est entièrement sous forme incolore. La structure de cette forme, entièrement différente de celle de la THQ, rend impossible tout échange électronique entre formes oxydée et réduite.

Il s'ensuit qu'au-dessous de pH 3, les courbes $E = f(pH)$ de la figure 6, ne sont plus dans le prolongement des droites obtenues en milieux moins acides (où il y a réversibilité) (**). Les potentiels polarographiques s'en écartent plus que les potentiels obtenus par mesures statiques, ce qui est normal, car lorsque l'équilibre à une électrode n'est pas réalisable statiquement, nous nous en écartons davantage encore en polarographie.

4°) En ce qui concerne le système RDZ-triquinoyle, le potentiel est absolument indépendant du rapport des deux formes, comme le montrent les courbes (fig. 7) à pH 1 et 2,9 : (***) ceci n'est pas étonnant, étant donné qu'il n'y a en réalité aucune parenté de structure entre l'acide RDZ incolore, et le triquinoyle, qui lui-même doit adopter la structure d'un hydrate de cétone. Il n'existe donc pas de

(*) Dans le cas où la réduction de la T H Q a lieu en deux vagues, il s'agit du potentiel de la première vague.

(*) Dans ce cas, en effet, E varie comme le log. de la concentration du corps électroactif (ici la T H Q), donc comme log x. Au contraire, lorsque réducteur et oxydant sont électroactifs, E varie comme le log. du rapport de leurs concentrations, c'est-à-dire comme log $\frac{1-x}{x}$; dans ce dernier cas, on obtient une courbe en S, et dans le premier cas une courbe logarithmique simple. Exemples : voir Mlle Bézier, Gauguin ([14]).

(**) Conformément aux prévisions de Gauguin ([15]), les potentiels sont plus élevés, ce qui a lieu lorsque le réducteur est seul électroactif.

(***) Les courbes obtenues en milieu plus alcalin ne sont pas figurées, mais les observations et les conclusions restent très voisines.

relation d'oxydo-réduction entre ces deux corps dont le mélange ne peut présenter de potentiel défini. Cette dernière circonstance explique pourquoi les potentiels mesurés ne sont reproductibles que dans des conditions identiques (même durée de désaération, même mode de purification de l'azote utilisé), ceux-ci étant vraisemblablement imposés par les traces d'O_2 contenues dans les gaz inertes. Pour une recherche systématique de ces influences, on consultera avec intérêt un récent travail de COURSIER ([16]).

CONCLUSIONS

1. Nous avons confirmé, par la méthode polarographique, les relations étroites existant entre ion rhodizonate THQ et HHB.

En particulier, il existe une zone de pH où la THQ est fortement dismutée en ion rhodizonate et HHB.

2. Nous avons montré, par contre, que l'acide rhodizonique (contrairement à ses ions) et le triquinoyle, n'ont vraisemblablement pas de structure quinonique ; en particulier, au point de vue oxydo-réducteur, ils semblent étrangers aux substances précédentes.

3. Les valeurs des potentiels d'oxydo-réduction ont été étendues à un large domaine de pH ; nous avons précisé dans quelles zones ces potentiels cessaient d'être réversibles, et les pH auxquels les substances étudiées commençaient à se dégrader.

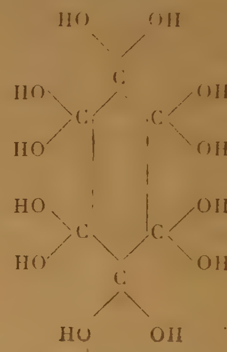
BIBLIOGRAPHIE

(1) MÜLLER, BAUMBERGER. — *Trans. amer. electrochem. soc.*, 1937, 71, 169.
MÜLLER. — *Chem. rev.*, 1939, 24, 95 ; *Symp. Quant. biol.*, 1939, 7, 59 ; *J. amer. chem. soc.*, 1940, 62, 2434.
(2) DOSKOCIL. — *Coll. trav. chim.*, Tchécosl., 1950, 15, 599.
(3) POUPÉ. — *Coll. trav. chim.*, Tchécosl., 1947, 12, 225.
(4) BRDICKA. — *Coll. trav. chim.*, Tchécosl., 1947, 12, 138 et 212. VESELY-BRDICKA. — *Id.*, 313. WIESNER. — *Id.*, 64.
(5) PREISLER-BERGER. — *J. amer. chem. soc.*, 1942, 64, 67.
(6) PREISLER-BERGER-HILL. — *J. amer. chem. soc.*, 1947, 69, 326.
(7) GUTZEIT. — *Helv. chim. Acta*, 1929, 12, 726.
(8) NIETZKI-BENCKISER. — *Ber.*, 1885, 18, 505.
(9) SCHWARZENBACH-SUTER. — *Helv. chim. Acta*, 1941, 24, 617.
(10) MICHAELIS-SCHUBERT. — *Chem. reviews*, 1938, 22, 437.
(11) BRDICKA. — *Z. elektroch.*, 1941, 47, 314.
(12) CARPÉNI. — *J. chim. phys.*, 1938, 35, 193.
(13) NIETZKI-BENCKISER. — *Ber.*, 1885, 18, 1843.
(14) Mlle BÉZIER. — *Bull. soc. chim., France*, 1942, 9, 669.
(15) GAUGUIN. — *Ann. Chimie*, 1949, 4, 832.
(16) COURSIER. — *Anal. chim. Acta*. 1952, 6, à paraître.

DISCUSSION

M. Darmois. — Je désirerais quelques explications complémentaires au sujet du triquinoyle.

M. Souchay. — Le triquinoyle, à notre grande surprise, s'est montré très difficilement réductible ($E_{1/2}$ élevé, hauteur de vague négligeable). Si l'on tient compte que cette substance renferme 6 H_2O très fermement liés, ce comportement s'explique aisément : le triquinoyle est, en réalité, un hexahydrate d'hexa-acétone et la disparition des doubles liaisons C = O, va de pair avec la disparition de la réductibilité.



Ainsi (comparer avec l'acide rhodizonique non dissocié incolore) l'accumulation des fonctions quinones semble entraîner la perte du caractère aromatique du noyau.

SUR LA RÉDUCTION CATHODIQUE EN PHASE AQUEUSE DE COMPOSÉS MINÉRAUX SOLIDES INSOLUBLES

par André SANCELME
(Laboratoire de M. P. Jolibois. Ecole des Mines de Paris)

Les réductions par voie électrolytique de matières minérales solides insolubles ont été relativement peu étudiées jusqu'ici. Dès 1846, Becquerel [1] en a cependant cité des exemples, mais ce n'est qu'entre 1925 et 1928 que Fischbeck et ses collaborateurs [2] entreprirent des recherches systématiques sur ce sujet. Dans ces quinze dernières années, toute une série de travaux exécutés au laboratoire de Chimie de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris remirent la question à l'ordre du jour. Si l'on admet, en effet, [3] dans la marche d'une électrolyse, que la phase primaire du dépôt d'un métal est, en raison de la solvatation des ions par l'eau, la formation de l'oxyde — ou hydroxyde — de ce métal, cette forme oxydée devra être ultérieurement réduite par l'hydrogène cathodique, qui sous son état atomique est très actif.

Des recherches ont montré d'une part le pouvoir réducteur de l'hydrogène cathodique [4], d'autre part la possibilité d'isoler des oxydes ou hydroxydes à la cathode, dans des conditions particulières au cours d'une électrolyse [5]. Il restait à fermer le cycle, à montrer que des oxydes métalliques peuvent être réduits à froid par l'hydrogène cathodique et à étendre les recherches à la réduction de quelques sels insolubles.

Nous avons choisi ici la réduction de quelques oxydes ou sels, soit comme exemple de réduction-type, soit à cause de leur importance pratique, comme c'est pas exemple le cas du sulfate de plomb qui est l'ennemi des batteries d'accumulateurs au plomb. Enfin, dans une dernière partie, par l'examen de spectres de rayons X, nous avons essayé de nous faire une idée sur la structure des métaux ainsi réduits.

Appareillage

Nous opérons dans l'appareil représenté (fig. 1). Le fond du tube de gauche consiste en une cathode en platine où l'on dispose le produit à réduire dans un milieu conducteur convenable. Cette cathode est coiffée d'une burette graduée où l'on peut lire le volume d'hydrogène dégagé. Cet appareil est monté en série avec un coulomètre à eau acidulée muni

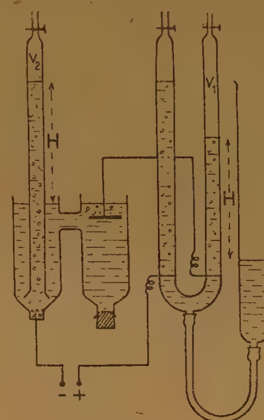


Fig. 1.

d'un tube latéral donnant le volume d'hydrogène dégagé proportionnel au passage du courant total sous la même pression que dans la burette à gaz.

Mesures

A tout dégagement d'hydrogène à la cathode, correspond une baisse de rendement au cours de la réduction puisque ce gaz n'a pas participé à la réaction. Par simple comparaison des volumes d'hydrogène dégagés dans le coulomètre (soit V_1) et dans le compartiment cathodique (soit V_2), nous pouvons facilement déduire le rendement de réduction et le rendement faradique (c'est-à-dire le rapport de la quantité de courant utilisée efficacement par la réduction à la quantité de courant totale). Si V_0 est le volume d'hydrogène théorique (donné par la loi de Faraday) nécessaire à la réduction du poids donné d'une substance, le rendement de réduction sera :

$$R^t \text{ Red.} = \frac{V_1 - V_2}{V_0}$$

et le rendement faradique :

$$R^t \text{ Far.} = \frac{V_1 - V_2}{V_1}$$

Nous considérons une réaction comme terminée quand le rendement de réduction sera égal à 1, c'est-à-dire quand nous aurons :

$$V_1 - V_2 = V_0$$

Dans tout ce qui suivra, nous ne mentionnerons que le rendement faradique et nous tracerons les courbes R^t Far. $= f$ (coulombs dépensés), ce qui nous indiquera l'utilisation du courant au cours de la réduction.

Réductions

Toutes les mesures de rendement de réduction s'effectuent de façon semblable, nous en décrirons donc une seule et nous nous bornerons à noter les particularités de chacune des autres.

I. — *Réduction d'oxydes insolubles*

Nous avons choisi des oxydes insolubles pour étudier des phénomènes de réduction pure sans que vienne s'ajouter un dépôt cathodique dû à un phénomène d'électrolyse classique. Il en sera de même, dans la mesure du possible, pour tous les corps étudiés.

Notons en passant que tous les oxydes ne sont pas également réductibles, certains ne l'étant même pratiquement pas. D'une façon générale, nous avons pu observer les faits suivants :

a) Réduction facile de tous les oxydes qui correspondent à des métaux donnant un dépôt sans dégagement d'hydrogène lors d'une électrolyse d'un de leurs sels dissous (exemple : cuivre, argent). Inversement, l'oxydation anodique de ces métaux s'effectue avec un excellent rendement.

b) Réduction difficile, mais possible, des oxydes de métaux dont le dépôt électrolytique est accompagné d'un dégagement d'hydrogène (exemple : fer).

c) Réduction très difficile des oxydes de métaux qui ne se déposent que dans des conditions très particulières ou qui donnent des dépôts d'oxydes au cours de l'électrolyse d'un de leurs sels dissous [5] (exemple : nickel, aluminium).

1. — *Réduction de l'oxyde cuivrique CuO* [6].

Cet oxyde calciné, en grains, est pratiquement insoluble à froid dans la soude et dans l'acide sulfurique dilués ($C < N/2$), il en est de même pour le cuivre formé.

Nous le déposons en couche uniforme sur la cathode, l'électrolyte est, par exemple, SO_4H_2 N/2. Nous partons de 79,6 mg de CuO, soit 64,6 mg Cu^{++} nécessitant le passage de 193 coulombs.

Pour des intensités de courant que nous avons fait varier de 0,050 à 0,250 Amp., nous ne notons de dégagement d'hydrogène qu'en fin de réaction quand la presque totalité de CuO s'est réduit à l'état de cuivre métallique (courbe 1, fig. 2).

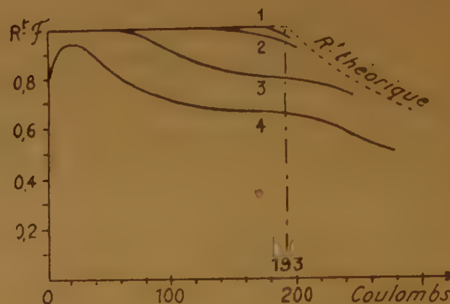


Fig. 2.

Courbe 1 : réduction CuO milieu SO_4H_2 0,5 N — 0,050 A à 0,250 A
Courbe 2 : réduction CuO milieu SO_4H_2 0,1 N - 0,050 A
Courbe 3 : réduction CuO milieu SO_4H_2 0,1 N - 0,100 A
Courbe 4 : réduction Cu_2O milieu SO_4H_2 0,1 N - 0,050 A

Un prélèvement en cours de réduction, examiné au microscope, montre :

a) des grains noirs de CuO non réduits ;

b) des grains de cuivre réduits ;

c) des grains de CuO à demi réduits.

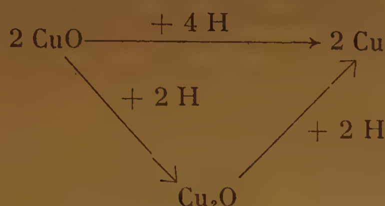
Le grain de cuivre réduit conserve la forme du grain d'oxyde dont il provient.

En opérant dans un acide plus dilué, le rendement baisse d'autant plus que l'intensité de courant est plus forte (courbes 2 et 3, fig. 2). Il se forme transitoirement, en effet, du sous-oxyde Cu_2O de couleur rubis, facile à mettre en évidence par examen microscopique. Cet oxyde est plus difficilement réductible comme le montre sa courbe de réduction (courbe 4, fig. 2). Il ne se formait pas en milieu plus concentré car nous avons constaté que pour $SO_4H_2 >$ 0,2 N, Cu_2O n'était pas stable et se transformait spontanément :



$$Cu_2O \longrightarrow CuO + Cu$$

Ainsi, en milieu acide très dilué ou en milieu basique, le processus de réduction est-il le suivant :



d'où baisse de rendement.

Ces expériences peuvent être rendues visibles sans microscope en opérant sur des bâtonnets comprimés d'oxyde.

Notons que les hydroxydes de cuivre se réduisent de façon tout à fait analogue, mais avec un rendement inférieur.

2. — *Oxydes de plomb. Oxydes d'argent.*

Ces réductions bien connues — surtout celle de la litharge (puisqu'elle est à la base de la fabrication des plaques d'accumulateurs) — s'effectuent avec un rendement pratiquement égal à 1 quelles que soient la température, la concentration du milieu et la densité de courant. Les oxydes de plomb PbO et PbO_2 ont été réduits aussi bien en milieu basique qu'en milieu acide. Les oxydes d'argent en milieu basique seulement pour qu'ils ne soient pas décomposés par un acide.

3. — *Oxydes de zinc et de fer.*

Les oxydes précédents sont facilement réductibles, aussi avons-nous fait des essais sur des oxydes réputés difficilement réductibles : oxyde de zinc ZnO et oxyde ferrique Fe_2O_3.

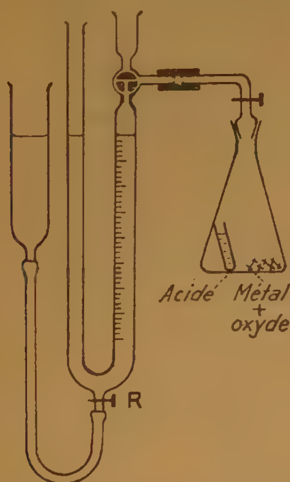


Fig. 4. — Appareil pour dosage d'un métal dans un mélange métal + oxyde.

Nous opérons en milieu faiblement basique (NaOH H/10) où ces oxydes calcinés sont pratiquement insolubles à froid.

Ici, nous constatons, comme pour l'oxyde cuivreux, un dégagement d'hydrogène, mais nous aboutissons finalement au métal pur, réduit à l'état solide.

Lorsque le métal est mélangé à l'oxyde, son dosage s'effectue facilement par mesure du volume d'hydrogène dégagé sous l'action d'un acide (fig. 4). La quantité de métal réduit est conforme à celle obtenue par calcul du rendement de réduction. Le fer est mis en évidence par ses propriétés magnétiques et le dosage indiqué plus haut permet de montrer qu'il s'agit bien de fer et non d'oxyde magnétique. Le rendement de réduction, faible pour le fer, plus élevé pour le zinc (fig. 3), est indépendant de la concentration de l'électrolyte et de la température, mais pour une même quantité d'électricité dépensée, il baisse sensiblement lorsqu'on augmente la densité de courant. Nous avons les deux réactions :

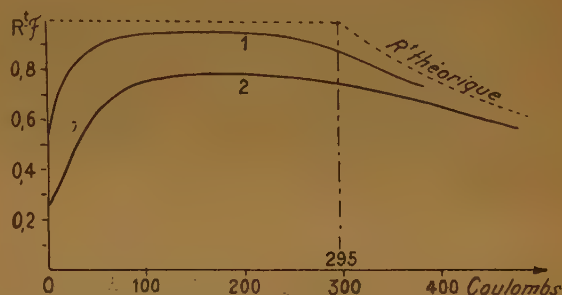
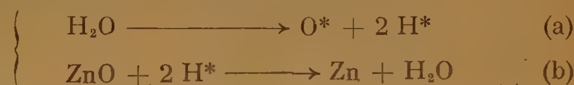


Fig. 3. — Rendement de réduction de l'oxyde de zinc. Courbe 1 : sous 0,050 A. — Courbe 2 : sous 0,100 A.



$$\begin{cases} H_2O \longrightarrow O^* + 2\,H^* & (a) \\ ZnO + 2\,H^* \longrightarrow Zn + H_2O & (b) \end{cases}$$

Si la vitesse de réaction (b) est lente et limitée — car l'oxyde est peu réductible —, tout l'hydrogène dégagé dans la réaction (a) ne peut être utilisé.

II. — *Réduction directe de quelques sels insolubles.*

Nous opérerons sur les chlorures de plomb et d'argent en milieu chlorhydrique dilué (N/10) où ils sont pratiquement insolubles ([7]).

Le sel se réduit de proche en proche en métal, à la façon des oxydes, sans aucun dégagement d'hydrogène tant que la réduction n'est pas terminée. Des vues prises au microscope montrent des cristaux de sels réduits sur place, le métal réduit conservant fidèlement la forme du cristal d'origine.

Le rendement de réduction est pratiquement égal à un, il est indépendant de la densité de courant, de la concentration du milieu et de la température.

En résumé, ces réductions sont en tout point semblables aux réductions d'oxydes, elles se font par arrachement de l'anion par l'hydrogène électrolytique provenant de la décomposition de l'eau :



$$PbO + 2\,H^* \longrightarrow Pb + H_2O$$



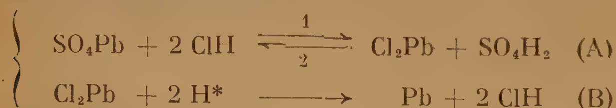
$$PbCl_2 + 2\,H^* \longrightarrow Pb + 2\,ClH$$

La différence de potentiel minimum à appliquer aux électrodes est celle nécessaire à la décomposition de l'eau dans les conditions de l'expérience.

III. — *Réductions indirectes*

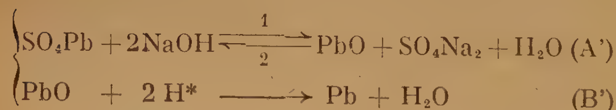
En opposition aux réductions que nous appellerons « directes » mentionnées ci-dessus, nous allons voir la réduction indirecte de quelques sels, en ce sens que ces sels, irréductibles par l'hydrogène électrolytique dans un milieu où l'acide correspond à leur anion, le deviennent dans un autre milieu grâce à des réactions intermédiaires.

Comme exemple, nous prendrons le sulfate de plomb qui est, comme le savent les propriétaires de batteries d'accumulateurs sulfatées, irréductible en milieu sulfurique (par sulfate de plomb, nous entendons le sulfate de plomb SO_4Pb de couleur blanche tel que savent le préparer les chimistes, qui recouvre les plaques négatives d'accumulateurs hors d'usage et qui n'a rien à voir avec des « sulfates de plomb » dont se réclament certaines théories sur les accumulateurs). Mais ce sel est facilement réductible en milieu chlorhydrique ou basique. On a respectivement les réactions suivantes :



$$\begin{cases} SO_4Pb + 2\,ClH \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} Cl_2Pb + SO_4H_2 & (A) \\ Cl_2Pb + 2\,H^* \longrightarrow Pb + 2\,ClH & (B) \end{cases}$$

ou :



$$\begin{cases} SO_4Pb + 2NaOH \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} PbO + SO_4Na_2 + H_2O & (A') \\ PbO + 2\,H^* \longrightarrow Pb + H_2O & (B') \end{cases}$$

Les réactions (A) et (A') tendent à se faire dans le sens (2) et l'équilibre ne peut évoluer dans le sens (1) que grâce aux réactions (B) et (B') déjà vues.

Ce processus a pu être mis en évidence de la façon suivante :

Si la vitesse de la réaction (A) est lente devant celle de la réaction (B), ce qui est le cas avec l'acide chlorhydrique, toute cause pouvant modifier la vitesse de la réaction (A) aura une influence sur le rendement de réduction. C'est ainsi que, contrairement aux réductions directes envisagées plus haut, non seulement le rendement de réduction augmente si l'on abaisse la densité de courant (fig. 5, courbes 3, 4, 5), mais encore, il augmente avec la température (fig. 5, courbes 1 et 4) et avec la concentration en acide (fig. 5, courbes 2, 4, 6).

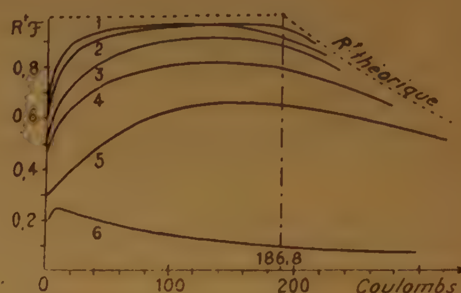


Fig. 5.

Réduction de SO_4Pb en milieu ClH.

Courbe 1 : milieu ClH - N — I = 0,100 A — T° = 50°.
Courbe 2 : milieu ClH 2 N — I = 0,100 A — T° = 20°.
Courbe 3 : milieu ClH - N — I = 0,050 A — T° = 20°.
Courbe 4 : milieu ClH - N — I = 0,100 A — T° = 20°.
Courbe 5 : milieu ClH - N — I = 0,200 A — T° = 20°.
Courbe 6 : milieu ClH N/2 — I = 0,100 A — T° = 20°.

En outre, en milieu basique, on peut, dans certains cas, mettre en évidence la formation intermédiaire de litharge.

Le phosphate de plomb se réduit de façon tout à fait analogue, nous n'en dirons donc rien.

Ces études sur la réduction du sulfate de plomb nous ont permis de mettre au point un procédé de régénération de plaques d'accumulateurs sulfatées [8]; mais comme, en réalité, le plomb formé est très légèrement soluble dans la soude diluée pour former un plombite, et, de ce fait, donne un dépôt mal adhérent, nous opérons avec du carbonate de sodium dilué où le plomb est insoluble.

Ceci nous a conduit à mener des recherches identiques sur le carbonate de plomb ; elles ont montré que ce sel était difficilement réductible en milieu carbonaté, et ceci, d'autant plus difficilement que le carbonate est en solution plus concentrée, comme d'ailleurs pour le sulfate de plomb. Ceci tend à montrer que la réduction du sulfate de plomb se fait non par l'intermédiaire du carbonate de plomb, mais par l'intermédiaire de la litharge.

Le milieu sulfate de sodium lui-même permet d'ailleurs la réduction du sulfate de plomb. Le rendement, bon au début, baisse rapidement quand la proportion d'acide sulfurique devient notable.

Structure des métaux réduits électrolytiquement (6)

Le fait qu'un oxyde ou qu'un sel se réduise en métal en gardant sa forme primitive, et en particulier en gardant sensiblement son volume initial sans tomber en poussière, nous a fait penser que cette réduction devait s'opérer par enlèvement de l'anion du réseau cristallin du sel en question, sous l'action de l'hydrogène. Nous avons vu que cette réduction se faisait de proche en proche et que les deux formes sel ou oxyde et métal pouvaient se retrouver sur le même cristal. Nous pouvions donc penser que, puisqu'il n'y avait pas contraction du cristal, à la macrostructure analogue constatée, correspondait une microstructure semblable, et la maille du métal obtenu pouvait présenter des analogies avec celle du corps initial.

C'est ce que nous avons pu constater en examinant les clichés de rayons X des métaux réduits électrolytiquement, du moins dans le cas de métaux écrouissables comme le cuivre ou l'argent. Nous n'avons fait aucun essai sur des métaux comme le zinc, car ils se recouvrent spontanément d'une couche d'oxyde au contact de l'air et les mesures auraient perdu de leur signification. Dans le cas des sels de plomb, les recherches ont été négatives, car le métal, dès la température ordinaire, subit un recuit qui provoque la restauration de sa maille.

Dans toutes ces expériences, nous opérons à la plus basse température possible en refroidissant l'électrolyte par de la glace, pour entraver le recuit spontané.

Les spectres obtenus présentent évidemment les raies normales du métal, cependant très déformées comme le montre leur largeur, mais sur l'oxyde cuivrique par exemple (fig. 6, cliché n° 2) nous pouvons constater la permanence des raies de l'oxyde bien que nous ayons vérifié que la réduction était complète. Par comparaison avec des clichés de mélanges synthétiques de cuivre et d'oxyde de cuivre purs, nous avons pu fixer approximativement à 10 % la teneur en oxyde de ces mélanges qui donnent des raies semblables à celles du cuivre réduit électrolytiquement (fig. 6, clichés 1 et 2).

Par recuit de ce métal sous vide dans une étuve chauffée à 215°, nous obtenons un spectre en tout point semblable à celui du métal ordinaire. En particulier, toutes les raies correspondant à la structure

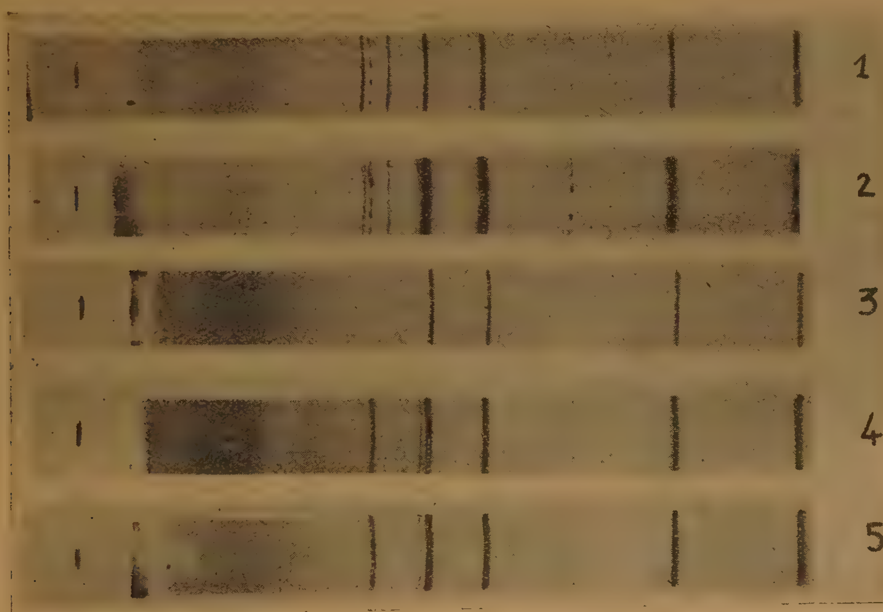


Fig. 6. — Spectres de rayons X de quelques échantillons (clichés de monochromateur pris avec la raie Kα du cuivre).

1 : mélange synthétique Cu + 10 % CuO purs.
2 : CuO réduit cathodiquement en cuivre.
3 : cuivre réduit (échantillons 2 et 4) recuit sous vide à 215°.
4 : cuivre déposé électrolytiquement sous 10 Amp./cm².
5 : mélange synthétique Cu + 10 % Cu_2O purs.

de l'oxyde d'origine disparaissent, les raies de cuivre recuit, beaucoup plus fines, indiquent non seulement un grossissement des cristaux, mais aussi une réorganisation du réseau cristallin distordu. D'autre part, le produit qui avait une couleur brun-rouge foncé dans la cas du cuivre, gris noir dans le cas de l'argent par exemple, reprend sa couleur normale après recuit.

Ce phénomène est différent de celui qu'on peut observer par électrolyse d'un sel dissous. Dans ce cas en effet, ce n'est qu'après réduction d'oxydes intermédiaires que se dépose le métal, et il est naturel que l'empilement des atomes se fasse conformément à celui du métal ordinaire. Une expérience complémentaire vient d'ailleurs confirmer l'hypothèse de la formation d'un stade intermédiaire oxygéné préalable au dépôt du métal : si l'on électrolyse un sel de concentration moyenne (moléculaire par exemple) à basse température (4°), sous une grande densité de courant (10 A/cm²), en utilisant un fil très fin comme cathode, le métal se dépose avec une telle rapidité en un dépôt non adhérent que son réseau n'a pas le temps de se réorganiser. Le spectre de ce métal peut effectivement présenter des raies correspondant à la structure d'un oxyde. Ainsi, en électrolysant une solution neutre de sulfate de cuivre à basse température, nous obtenons un métal rouge brun foncé qui, bien que pur à l'analyse chimique, présente les raies de l'oxyde cuivreux (fig. 6, clichés 4 et 5). Comme dans le cas précédent, ces raies disparaissent par un recuit sous vide (fig. 6, cliché 3).

Conclusion

Par ces réductions électrolytiques de corps solides insolubles, nous avons donc mis en évidence, non seulement la possibilité de réduction d'oxydes intermédiaires dans le processus électrolytique de dépôts métalliques, mais encore nous avons ici un moyen très doux, bien que très efficace, de réduction de composés métalliques à basse température qui nous fournit des métaux poreux constituant en quelque sorte une variété allotropique des métaux ordinaires. Par ce fait, ces métaux sont peut-être susceptibles de propriétés intéressantes : propriétés catalytiques par exemple. Enfin, dans le domaine pratique, nous avons un mode d'élaboration de métaux à partir de leurs composés ou minerais où la seule dépense d'énergie est fournie par le courant électrique.

Références

(1) Becquerel. — *C. R.* **22** (1846), p. 781.
(2) Fischbeck. — *Zeit. Anorg. Ch.*, **148** (1925), p. 97-129 ; **167** (1927), p. 21-39 ; **175** (1928), p. 341-42.
(3) P. Jolibois. — *C. R.*, **215** (1942), p. 319-21.
(4) P. Jolibois. — *C. R.*, **212** (1941), p. 981.
P. Jolibois et A. Nicol. — *C. R.*, **223** (1946), p. 225.
(5) A. Nicol. — *C. R.*, **221** (1945), p. 491. *C. R.*, **222** (1946) p. 382.
P. Jolibois et M. Berges. — *C. R.*, **224** (1947), p. 78.
(6) P. Jolibois et A. Sancelme. — *C. R.*, **234** (1952), p. 1007-1009.
(7) P. Jolibois. — *C. R.*, **226** (1948), p. 1149.
(8) Brevet Fr. P. V. 618.687.

Discussion

M. Kortüm. — Le fait que, dans la réduction électrolytique des oxydes, on obtient une sorte de modification allotropique du métal possédant le réseau cristallin de l'oxyde, est analogue à ce qu'on obtient dans la déshydratation de cristaux organiques, par exemple les sels de benzidinium, où également on observe des modifications allotropiques métastables qui donnent un spectre tout différent.

SUR LA MESURE DES VITESSES D'ÉLECTROPHORÈSE

par Jacques GILBERT
Laboratoire de Chimie de l'Ecole des Mines de Paris

RÉSUMÉ

La mesure repose sur l'observation directe du déplacement d'une frontière mobile et s'applique aussi bien aux sols, suspensions ou émulsions qu'aux solutions électrolytiques. Son originalité, par rapport à la méthode classique, est de n'exiger aucune solution indicatrice : on opère au sein de l'eau distillée et rien ne peut donc fausser les résultats. La précision varie de 1 à 5 % selon les cas, le domaine des concentrations utilisables correspond à une conductivité de 10 à 1.000 μ mhos/cm.

La détermination des mobilités ioniques ou colloïdales a fait l'objet de nombreux travaux ; nous classerons les méthodes proposées en deux groupes :

1) la mesure directe de la vitesse dans un champ de 1 volt/cm (Lodge) ;

2) le calcul à partir de la conductivité et des nombres de transport (Hittorf ou Mac Innes).

L'idée de mesurer la mobilité d'une particule en suivant le déplacement d'une surface de discontinuité qui lui est liée a été appliquée, dès 1886, par Lodge (1); de nombreux chercheurs (2) ont voulu perfectionner sa méthode sans grand succès : la présence de gels ou de solutions indicatrices est une cause de perturbation considérable, mais la principale source d'erreur est l'évaluation incorrecte du champ agissant. Il en est de même pour les solutions colloïdales, sauf si le liquide intermicellaire est très conducteur et peu modifié par l'électrolyse (exemple : protéine dans un milieu tampon).

La méthode des nombres de transport s'applique difficilement aux systèmes dispersés. Dans le cas des électrolytes, elle est assez fastidieuse et nécessite de bien connaître les phénomènes qui ont lieu aux électrodes si l'on utilise le procédé de Hittorf ; si l'on détermine u/v par observation d'une surface mobile (Mac Innes (3), la présence d'une solution indicatrice constitue une source de complications, peut-être même une cause d'erreur.

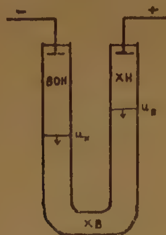
La « méthode des sondes », que nous allons décrire, évite ces inconvénients et permet des mesures à 4 % près environ. Elle s'apparente à celle de Lodge, mais sans solution indicatrice et avec une connaissance satisfaisante du champ agissant. Un régulateur électronique maintient le courant constant et des sondes en platine permettent de connaître le potentiel à chaque instant en un certain nombre de points du tube d'électrophorèse. Nous verrons que le champ constant sous lequel se déplace la surface frontière est ainsi déterminé à 1 % près, et que son passage devant chaque sonde est facilement repéré par une discontinuité dans la courbe donnant la différence de potentiel entre deux sondes en fonction du temps.

1. — *Principes généraux de la méthode des sondes.*

Nous rappellerons d'abord que, suivant M. Jolibois, l'électrolyse d'un sel se traduit, à l'anode, par un dégagement d'oxygène avec formation d'acide et, à la cathode, par un dégagement d'hydrogène avec formation de base (4) ; il peut y avoir des réactions secondaires telles que précipitations, réductions cathodiques, oxydations anodiques ou attaque des électrodes, mais l'électrolyse type est celle du sulfate de potassium avec apparition d'acide sulfurique à l'anode et de potasse à la cathode. Le cas des acides et des bases est différent parce que les ions H^+ et OH^- sont précisément ceux de l'eau : les acides se concentrent à l'anode avec apparition d'une couche d'eau distillée à la cathode, et les bases donnent des résultats symétriques.

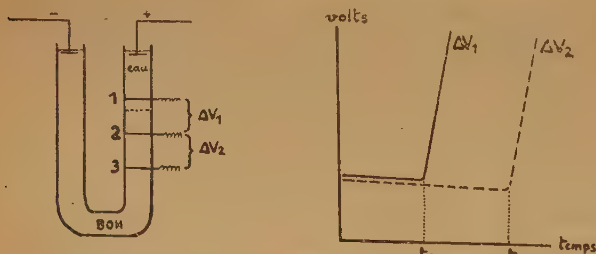
Supposons, de plus, que l'électrolyse ait lieu dans un milieu parfaitement calme ; les résultats précédents sont susceptibles d'une expression quantitative très simple : lors de l'électrolyse d'un sel AB dans un tube en U bien vertical, il se forme deux surfaces de discontinuité séparant le sel AB, au centre, de l'acide AH à l'anode, et de la base BOH à la cathode. Ces deux surfaces frontières se déplacent respectivement à la vitesse des ions B^+ et A^-, la composition de la partie médiane restant invariable. Dans le cas d'un acide fort, il n'y a qu'une seule surface, mobile à la vitesse de l'ion A^-, et surmontée à la cathode d'une couche d'eau distillée ; il en est de même pour les bases fortes, mutatis mutandis. Ces phénomènes

ne se produisent pas avec les électrolytes trop faibles : les molécules non dissociées s'ionisent au fur et à mesure du départ des ions et la discontinuité fait place à une transition plus ou moins rapide (fig. 1).



- Figure 1 -

Soit à déterminer la mobilité d'un ion quelconque, un cation B^+ par exemple. On peut toujours trouver une combinaison XB soluble et totalement dissociée, dont on fera l'électrolyse, *à courant constant*, dans un tube en U, muni à la branche anodique de trois sondes en platine dont les distances ont été préalablement mesurées. Les différences de potentiel ΔV_1 et ΔV_2 entre les sondes 1 et 2 d'une part, 2 et 3 de l'autre, sont enregistrées en fonction du temps, à l'aide de voltmètres électrostatiques sensibles. Il se forme à l'anode le composé XH et la surface le sépare de XB se déplace vers la cathode à la vitesse de l'ion B^+. Tant qu'elle n'a pas atteint la première sonde, ΔV_1 reste constant, puisqu'il en est de même du courant et de la composition de la colonne liquide entre les sondes 1 et 2 ; l'instant de son passage est repéré par un coude brusque dans la courbe de ΔV_1 en fonction du temps. Le même phénomène se reproduit pour ΔV_2 au moment du passage de la frontière mobile devant la deuxième sonde. Le champ agissant est constant dans le sein de XB puisque la composition et le courant le sont aussi, et on le calcule d'après la valeur initiale de ΔV_1. Tous les éléments nécessaires à la détermination de la mobilité sont ainsi facilement accessibles (fig. 2).



- Figure 2 -

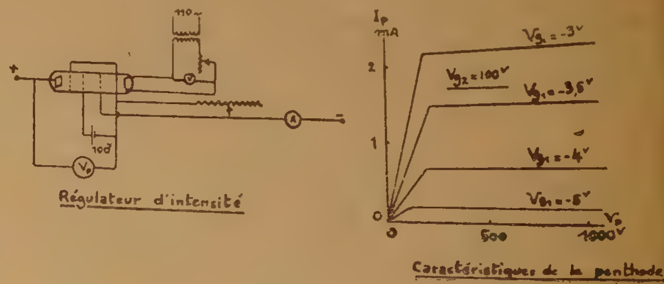
On a intérêt à avoir la différence de conductivité la plus grande possible entre XB et XH. Le mieux est de choisir pour composé XB la base BOH elle-même, si elle est suffisamment dissociée : le composé XH n'est autre que de l'eau distillée, beaucoup plus résistante que BOH, même aux grandes dilutions. Sinon, il faut électrolyser un sel : la couche XH a encore une conductivité nettement plus faible que XB, si XH est un acide faible tel que l'acide acétique.

Cette méthode a permis à J. Clérin (*Thèse*, Paris, 1945) de retrouver un grand nombre de résultats qui n'étaient connus qu'indirectement ; nous l'avons étendue à un certain nombre de cas (voir paragraphe 4, Domaine d'application), notamment à celui des colloïdes purs, c'est-à-dire tels que les « ions antagonistes » soient seuls présents dans le liquide intermicellaire.

Le principe est toujours de maintenir un courant constant et de mesurer le champ par des sondes de platine : l'influence de la grosseur et de la forme d'une particule colloïdale sur sa mobilité est suffisamment faible pour que le déplacement des colloïdes ait lieu par plans parallèles, avec une surface de séparation nette entre le sol de composition fixe et une couche d'eau distillée. La méthode précédente s'applique donc intégralement ; notons seulement que le passage de la surface mobile devant les sondes peut aussi s'observer optiquement par application du phénomène de Tyndall, même si le sol est incolore.

2. — *Appareillage et mode opératoire.*

Le générateur de courant continu haute tension peut débiter 3 mA sous 4.000 volts avec un degré de régulation de 1 % environ (redressement d'une seule alternance, mais condensateur de 1 µF pour le filtrage). L'intensité dans le tube est maintenue constante à la valeur choisie, entre 300 et 3.000 µA, malgré les variations de résistance de la colonne liquide et les irrégularités possibles du secteur, grâce à un régulateur électronique essentiellement constitué d'une pentode saturée. Les détails du montage sont indiqués sur le schéma, précisons seulement que le courant ne varie que de 0,5 %, quand on shunte le tube plein d'eau distillée à l'aide d'un fil de cuivre (fig. 3).



- Figure 3 -

Le tube d'électrophorèse que nous avons utilisé pour la plupart de nos expériences est un tube en U de 40 cc., muni de trois sondes de platine poli, en fil de 3/10, placées à environ 30 mm. les unes des autres. Les électrodes sont de simples anneaux de platine poli disposés à la surface du liquide. Il faut surtout disposer les sondes perpendiculairement à l'axe du tube et parallèlement entre elles pour définir leur distance avec précision et éviter toute déformation des surfaces équipotentielles.

La mesure des différences de potentiel entre sondes doit se faire avec des électromètres. Même un voltmètre électronique n'a pas une impédance d'entrée suffisante et dérive une partie du courant : cela modifie le champ et, de toutes façons, la polarisation des sondes rend illusoire la mesure à 1 % près d'une différence de potentiel de l'ordre de 15 volts. Les autres appareils de contrôle n'ont rien de particulier.

Le mode opératoire est simple : l'intensité est commandée par la résistance cathodique du régulateur, c'est-à-dire par la polarisation de la grille de commande de la pentode ; il suffit, dès lors, de rester sur le palier de saturation, c'est-à-dire de maintenir la tension plaque entre 200 et 800 volts en modifiant la tension continue délivrée par le générateur. Les courbes donnant ΔV_1 et ΔV_2 en fonction du temps sont construites point par point sur papier millimétré ; elles ne présentent pas, à proprement parler, de points anguleux, mais comme elles sont à peu près parallèles, le temps Δt nécessaire à la surface pour aller de la première à la deuxième sonde s'obtient néanmoins avec précision par des tracés de tangentes. Sinon, l'expérience est à rejeter.

Dans le cas des colloïdes, émulsions ou suspensions, l'effet TYNDALL permet un repérage facile de la surface mobile grâce à un éclairage axial intense ; l'observation se fait à l'aide d'une petite lunette qui évite les erreurs de parallaxe. Nous avons vérifié ainsi que les déformations de la surface étaient négligeables, sauf au voisinage des parois, dans une expérience conduite avec soin.

3. — *Calcul des mobilités.*

Les distances l_1 et l_2 ont été mesurées une fois pour toutes à la machine à diviser, le temps t est déterminé comme nous l'avons indiqué au paragraphe 3. Le champ agissant s'obtient en divisant respectivement par l_1 ou l_2 les valeurs prises par V_1 ou V_2 aux moments où la surface va passer devant les sondes I et II. Inégales par suite d'un léger échauffement, ces deux déterminations doivent être voisines (1 ou 2 %), sinon l'expérience est à refaire avec un champ plus faible ; on adopte naturellement pour $\overline{H}$ la moyenne de ces deux valeurs.

La température à chaque instant se déduit de la température initiale en observant que la légère décroissance de V_1 et V_2 avec le temps correspond à un échauffement, calculable si l'on connaît le coefficient. La mobilité U de la surface est ainsi obtenue à la température voulue, en général 18° C, après détermination préalable du coefficient de température : on ne commet pas une grosse erreur en admettant qu'il est de 2 % par degré, si toutefois la correction ne porte que sur quelques degrés.

Mais la mobilité u de l'ion ou du colloïde diffère de celle de la surface, car la couche qui se forme derrière elle n'est pas totalement exempte du corps étudié, elle conserve une concentration parasite n', l'électrophorèse n'étant jamais idéalement calme (5). Le rapport des concentrations est calculable d'après la pente des courbes du diagramme, ce qui permet d'obtenir la mobilité de la particule étudiée, dans les conditions de température et de concentration choisies, par la formule $u = U$.

4. — *Domaine d'application de la méthode.*

a) Le gradient de température doit être négligeable dans toute la colonne liquide ; or, le flux de chaleur à évacuer est proportionnel à H^2. Pour un champ de l'ordre de 5 v/cm (expérience durant 1 heure environ), cela impose pratiquement une limite supérieure de 1.000 µmhos/cm environ. Il n'y a pas intérêt non plus à diluer indéfiniment, car le rapport η'/η tend vers 1 et l'importance de la correction rendrait la mesure illusoire. Finalement, le domaine utilisable s'étend *de 10 à 1.000 µmhos/cm*, soit en moyenne de 5.10^{-5} N à 5.10^{-3} N pour un acide fort. Le cas des colloïdes est un peu plus favorable, ils diffusent difficilement, ce qui réduit la concentration parasite η'.

b) La méthode des sondes ne s'applique pas à un *électrolyte* trop faible : les molécules non dissociées restent sur place et s'ionisent au fur et à mesure du départ des ions, d'où une zone de transition et non une surface de discontinuité. Pratiquement, la mesure n'est possible que si $K \geq 10^{-4}$, ce qui correspond pour la concentration 10^{-3} M à un coefficient de dissociation de 0,30 : la mobilité d'un ion ne se détermine donc par électrophorèse de l'acide ou de la base que si $K \geq 10^{-4}$. Cette limite est reculée à 2.10^{-9}, en utilisant l'acétate pour les cations ou le sel d'ammonium pour les anions. L'électrolyse est alors celle d'un sel d'acide faible et de base faible, électrolyte fort, dont le coefficient d'hydrolyse, $x = \sqrt{\frac{K_c}{K_a \cdot K_b}}$ est très faible : l'acétate d'ammonium 10^{-3} M, par exemple, à 99,5 % de ses ions libres, alors qu'à la même dilution 13 % des molécules

seulement sont dissociées pour l'acide acétique et 15 % pour l'hydroxyde d'ammonium.

c) La méthode s'applique sans aucune modification au cas des *colloïdes* bien dialysés dont les « ions antagonistes » sont seuls présents dans le liquide intermicellaire : le sol se comporte alors comme un électrolyte fort, assimilable à un acide ou une base selon le signe du granule [6]. Dans le cas plus général, où on veut étudier la mobilité d'un colloïde en présence d'autres corps participant à l'électrolyse, les phénomènes qui les concernent ne doivent pas troubler la zone occupée par le sol : le mieux est d'introduire lentement ce dernier à la partie inférieure du tube sous une couche de son propre liquide intermicellaire, dans lequel plongeront les électrodes.

d) Si l'on soumet à l'électrophorèse un *mélange* de *n* constituants quelconques surmonté d'une couche comprenant seulement les *n*-1 premiers aux mêmes concentrations, on pourra calculer la mobilité du n^{eme} dans les conditions considérées, et ainsi successivement pour chacun d'eux. Cela suppose seulement que l'on puisse mettre en évidence, par voie optique ou électrique, le déplacement de la surface, ce qui limite pratiquement le nombre des constituants. Néanmoins, dans le cas des mélanges binaires que nous avons étudiés, il est souvent plus simple d'emplir complètement le tube avec le mélange et de déduire simultanément les diverses mobilités du diagramme électrique. Il peut d'ailleurs se faire qu'il n'y ait pas séparation électrophorétique, les particules ne se déplaçant pas toujours indépendamment les unes des autres.

e) Signalons, enfin, l'intérêt de la méthode des sondes dans l'étude des électrolytes à dissociations successives, surtout combinée aux mesures de conductivité équivalente et à la cryoscopie. Ainsi s'explique l'augmentation anormale de mobilité de l'acide orthophosphorique avec la dilution : il y a passage progressif de la vitesse de l'ion $PO_4H_2^-$ à celle de PO_4^{---}.

5. — *Précision.*

Les distances entre sondes sont connues à 0,5 % près seulement par suite de leurs non parallélisme absolu, l'erreur sur ΔV_1 et ΔV_2 est de l'ordre de 1,5 — 2 % ; l'arrondi des courbes de ΔV_1 et ΔV_2 amène enfin une incertitude de 2 % sur le temps Δt. Par différentiation totale de la formule donnant la mobilité, on voit que l'erreur relative sur *u* est de 4 *à* 5 %, à condition de faire exactement la correction de température. Cette précision diminue pour les raisons déjà indiquées aux valeurs extrêmes, petites ou grandes, de la conductivité.

Conclusion.

En résumé, l'avantage de la méthode des sondes réside avant tout dans une évaluation exacte du champ agissant, mais aussi dans l'absence de toute solution indicatrice : ce qui évite au maximum de perturber l'électrophorèse du corps étudié.

Cette méthode est susceptible d'un grand nombre de variantes s'adaptant à chaque cas particulier, électrolytes ou colloïdes, corps purs ou mélanges. Elle a permis de vérifier des résultats antérieurs, notamment les mobilités des divers ions et leurs variation en fonction de la concentration.

Mais son principal intérêt est la facilité apportée à l'étude des mélanges d'électrolytes, colloïdes, suspensions ou émulsions. Nous pensons aussi utiliser cette méthode pour examiner en détail le comportement des électrolytes à dissociations successives, et notamment les écarts à la loi de la variation linéaire de la mobilité en fonction de la racine carrée de la concentration.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Lodge. — *Brit. Assoc. Reports*, 1886, p. 389.
(2) Whetham. — *Phil. Trans.*, 1893, **184 A**, p. 337 et 1895, **186 A**, p. 507.
Masson. — *Phil. Trans.*, 1899, **192 A**, p. 331.
Steele. — *J. Chem. Soc.*, 1901, **79**, p. 414 et *Phil. Trans.*, 1902, **198 A**, p. 105.
Denison et Steele. — *Phil. Trans.*, 1906, **205 A**, p. 449.
(3) Mac Innes et Smith. — *J. amer. chem. Soc.*, 1923, **45**, 2246 ; 1924, **46**, 1398 ; 1925, **47**, 1009.
Kohlrausch. — *Ann. Physik*, 1897, **62**, 209.
Longsworth. — *J. amer. Chem. Soc.*, 1932, **64**, 2741.
(4) Jolibois. — *Bull. Soc. Chim.*, **5** (1938), 1429 ; *Helv. Chem. Acta*, 23, III (1940) ; *C. R.*, **212** (1941), 858 ; *C. R.*, **215** (1942), 319 et 344, etc...
(5) *Thèse*, Clérin, Paris, 1945, p. 22.
(6) Gilbert. — *C. R.*, **234** (1952), 1617.

DISCUSSION

M. Gilbert. — A une question posée par M. Klemm, M. Gilbert répond :

L'importance des mouvements de convection dans les diverses zones du tube d'électrophorèse dépend avant tout du champ électrique agissant et de la température. Les surfaces de discontinuité sont très marquées (points anguleux nets dans le diagramme de ΔV_1 et ΔV_2 en fonction du temps) et la composition du liquide dans les zones en question est bien constante pour un champ de l'ordre de 5 à 10 volts/cm. Dans le cas des solutions colloïdales, l'observation optique dans une direction perpendiculaire à la lumière incidente montre de plus qu'il n'y a pas de mouvement de convection instable à l'intérieur de chaque zone : les quelques particules plus grosses en suspension dans le sol sont très visibles et paraissent animées d'un mouvement uniforme. L'essentiel est d'éviter toute élévation de température excessive, donc d'utiliser un champ assez faible d'environ 5 à 10 volt/cm. correspondant à un courant de 1 mA dans un tube de 1 cm. de diamètre plein d'un acide fort N/1000.

COMPORTEMENT ÉLECTROLYTIQUE ET DIÉLECTRIQUE DE L'IODE DANS LES SOLVANTS ORGANIQUES

par G. KORTUM
Tübingen

Les solutions d'iode *violettes* ou *brunes* ont donné lieu à de très nombreuses recherches qui se sont occupées de l'état de solvatation de l'iode dans ces solutions. Pour ce qui concerne les solutions brunes, un résultat général a été obtenu : elles renferment des complexes dans les proportions stoechiométriques 1 : 1 ; l'existence de ces complexes a été mise en évidence à l'aide de diverses méthodes physiques concordantes. Un exemple très soigneusement étudié (1) est celui du complexe iode-dioxane dont l'existence est démontrée à l'aide de mesures de solubilité de l'iode dans le cyclohexane avec additions croissantes de dioxane ; dans certaines conditions le complexe peut être obtenu cristallisé. La courbe de la solubilité en fonction du rapport molaire du dioxane montre, à température constante, une discontinuité tenant à l'apparition d'un nouveau corps de fond. A partir de la courbe, on calcule la constante thermodynamique de dissociation du complexe $k_x = \frac{x_{I_2} \cdot x_D}{x_{I_2 D}} = 3{,}7.10^{-2}$ à 20° C. La chaleur de dissociation est 4,3 kcal : mole. A l'aide des données de mesure, on peut calculer la chaleur de dissolution différentielle, l'entropie de dissolution, l'enthalpie libre de dissolution, aussi bien pour l'iode libre que pour le complexe, en fonction du rapport molaire du dioxane, de sorte que les propriétés thermodynamiques de ces mélanges sont entièrement calculables.

Le genre de liaison dans ces complexes est d'un intérêt particulier pour le chimiste ; il existe déjà des recherches sur le sujet. Par exemple BENESI et HILDEBRAND (2) déduisent de mesures spectroscopiques que I_2 dissous dans le benzène est présent dans la proportion de 60 % à l'état de complexe C_6H_6, I_2 ; ils expliquent la production du complexe par une interaction acide-base. Un ensemble de travaux récents a montré que les carbures d'hydrogène aromatiques avaient des propriétés basiques : mesures de solubilité des aromatiques dans des solutions aqueuses contenant des ions Ag^+ (3) ; solubilité de HCl dans les aromatiques (4) ; mesure de l'équilibre de répartition des aromatiques entre l'heptane et HF contenant BF_3 (5) ; cryoscopies de la dibenzylidène-acétone dans SO_4H_2 (6). De ces mesures il résulte nettement que des cations du type Ar. H^+ peuvent exister, comme on l'avait déjà supposé à propos des produits intermédiaires des réactions de substitution catinoïdes aromatiques (7).

La formation d'un complexe entre l'iode et un carbure aromatique ou avec une autre molécule à propriétés basiques comme le dioxane aurait lieu d'une façon analogue à la formation de I_3^- à partir de I^- et I_2. D'après DEWAR (8), il s'agirait de la formation de complexes π, où les électrons π de la base formeraient avec l'iode une liaison π partielle. La molécule d'iode serait ainsi fortement polarisée ($\mathrm{Ar} \rightarrow I^+ \text{---} I^-$), ce qui se traduirait par le moment dipolaire apparent très important de l'iode dans les solvants de ce type. Cette forte polarisation pourrait finalement aboutir à la libération d'un ion I^-, ce qui voudrait dire que les solutions d'iode dans les solvants basiques devraient avoir la conductibilité électrolytique. On sait depuis longtemps que c'est le cas de l'iode dans la pyridine (10), de sorte qu'il semble indiqué d'étudier systématiquement le comportement diélectrique et conductométrique de l'iode dans de tels solvants.

Comme exemple nous parlerons des mesures sur le complexe iode-dioxane, dont la constante de dissociation est connue par les mesures de solubilité rappelées plus haut (1).

Pour mesurer la C. D., on se sert d'une méthode de pont de précision (11), qui donne la polarisation totale à 0,01 % près. Pour calculer la polarisation molaire, on extrapole selon HEDESTRAND (12) aux solutions infiniment diluées, en admettant que la C. D. et la densité des mélanges sont des fonctions linéaires du rapport molaire x_8 du corps dissous. D'après le procédé connu de DEBYE, on a alors :

$$P = \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} \quad \frac{M_8 - b M_0}{d_0} + \frac{3\, M_0\, a\, \varepsilon_0}{d_0\, (\varepsilon_0 + 2)^2}$$

où ε_0 et do se rapportent au solvant, a et b sont les pentes expérimentales des droites $\varepsilon - x$ et $d - x$. Les mesures sur le système iode-cyclohexane donnent de cette façon $P_{I_2 \infty} = 31{,}1$ (± 1 %) à 25° C. Cette valeur représente la polarisation totale P'' (électrons + atomes) de l'iode moléculaire, car I_2 ne possède pas de moment permanent dans ce solvant. Pour le système iode-dioxane, on obtient de la même manière $P_{I_2 \infty} = 72{,}06$ (± 1 %), d'où le moment dipolaire apparent de l'iode dans le dioxane

$$\mu = 0{,}0128 \sqrt{(P_{I_2 \infty} - P'')\ T} = 1{,}41 \pm 0{,}02 \text{ D.}$$

à 25°C,

Si on fait l'hypothèse que ce moment polaire n'appartient pas à tout l'iode présent, mais seulement au complexe I_2-D, il faut calculer le moment de I_2D en utilisant la constante de dissociation du complexe. Comme cette constante a été déduite de mesures de solubilité de I_2 dans des mélanges cyclohexane-dioxane, on a effectué des mesures de C.D. dans ces mélanges et déduit $P_{I_2 D \infty}$ des rapports molaires à l'équilibre à l'aide de k_x et des polarisations mesurées $P_{I_2 \infty}$ dans le cyclohexane, P dioxane et P cyclohexane. De cette façon le moment dipolaire du complexe I_2D a été trouvé égal à 2,8 D (± 10 %) ; l'erreur vient de k_x connu seulement à 3 % près. La précision des résultats n'est pas limitée par celle de la méthode de mesure, mais par la pureté des solvants ; en particulier des traces d'eau amènent des erreurs très grandes. C'est pourquoi les solvants ont été desséchés jusqu'à constance de la C.D. dans des appareils à circulation ; de même le condensateur de mesure et les ampoules à iode ont été débarrassées des pellicules d'eau adsorbée par un rinçage de plusieurs heures avec les solvants purs.

Le moment élevé de ces complexes (pour le complexe iode-pyridine, on a observé 4,8 D) est une preuve de la forte polarisation de la molécule d'iode, de sorte que ces complexes doivent se formuler au mieux comme un dipôle ionique $B \rightarrow \overset{+}{I}\overset{-}{I}$. On doit aussi observer une *dissociation électrolytique* de ces complexes, petite à cause de la faible C.D. du solvant, mais mesurable. C'est pourquoi on a mesuré les conductibilités des solutions avec un appareillage à courant continu qui permettait des mesures jusqu'à une conductibilité spécifique de $\chi = 10^{-14}\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^1$, limite déterminée par la conductibilité de la cellule de verre utilisée. Dans ce cas également des traces d'eau causaient les erreurs les plus élevées ; les solvants et la cellule de mesure ont été aussi séchés dans un appareil à circulation. χ était $10^{-14}\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^1$ pour le cyclohexane et le dioxane. Malheureusement la sensibilité de l'appareil n'était pas suffisante pour mesurer la conductibilité de l'iode dans le cyclohexane pour des additions faibles de dioxane ; on a seulement réussi à la mesurer dans le dioxane pur avec une reproductibilité suffisante. Pour de telles solutions la constante k_x déduite des mesures de solubilité ne peut plus être employée. On a donc opéré de la façon suivante.

A cause de la concentration ionique extrêmement faible, la constante de dissociation électrolytique peut s'écrire sous la forme approchée :

$$k_c = \frac{\Lambda_v^2 C_0}{(\Lambda_\infty - \Lambda_v)\ \Lambda_\infty} \simeq \frac{\Lambda_v^2}{\Lambda_\infty^2}\ c_0$$

ou $\log \Lambda_v = -1/2 \log c_0 + \log k_c \Lambda_\infty^2$

Si on porte alors Λ_v en fonction de log c_0, on doit avoir une droite d'inclinaison — 1/2, c_0 représentant la *concentration réelle* du complexe I_2D. Si on porte Λ_v en fonction du log de la concentration totale en iode, on obtient une inclinaison peu différente de — 1/2, d'où il suit que l'iode dans le dioxane pur est présent presque entièrement à l'état de complexe, ce que l'on vérifie également en extrapolant le degré de dissociation mesuré dans les solutions étendues de dioxane au dioxane pur. La constante électrolytique se calcule approximativement à l'aide de Λ_∞ déduit de la *règle de Walden ;* on trouve environ 2.10^{-21} à 25° C. De la même façon les constantes de dissociation du complexe iodé dans le benzène et la pyridine sont respectivement de 4.10^{-22} et 1.10^{-8}. De cette façon on peut établir, à l'aide de mesures diélectriques et conductométriques une *échelle de basicité* pour de tels solvants.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. Kortum et M. Kortum-Seiler. — *Z. Naturforschg.*, **5 a**, 544 (1950).
(2) H. A. Benesi et J. H. Hildebrand. — *J. Am. chem. Soc.*, **71**, 2703 (1949).
(3) L. J. Andrews et R. M. Keefer. — *J. Am. chem. Soc.*, **71**, 3644 (1949).
(4) H. C. Brown et J. Brody. — *J. Am. chem. Soc.*, **71**, 3573 (1949).
(5) D. A. Mc Caulay et A. P. Lien. — *J. Am. chem. Soc.*, **73**, 2013 (1951).
(6) L. P. Hammett et A. J. Deygrup. — *J. Am. chem. Soc.*, **55**, 1900 (1933).
(7) G. H. Wheland. — *The Theory of Resonance*, New-York, 1944.
(8) M. J. S. Dewar. — *The Electronic Theory of Organic Chemistry*, Oxford, 1949.
(9) J. W. Williams. — *Physik. Z.*, **29**, 174 (1928).
H. Muller. — *Physik. Z.*, **34**, 689 (1933).
F. Fairbrother. — *Nature*, **160**, 87 (1947) ; *J. chem. Soc.*, **1948**, 1051.
(10) J. H. Mathews. — *J. physic. Chem.*, **9**, 650 (1905).
A. Hermsdorf. — *Dissert.*, Leipzig, 1910.
L. F. Andrieth et E. J. Birr. — *J. Am. Che., Soc.*, **55**, 668 (1933).
(11) R. Mecke et R. Schupp. — *Z. Elektrochem.*, **51**, 40 (1948).
(12) G. Hedestrand. — *Z. physik. Chem.*, B **2**, 428 (1929).

DISCUSSION

M. Wynne-Jones. — Je n'ai qu'une remarque à faire à propos du travail très élégant de M. Kortüm, c'est la question de l'établissement d'une échelle de basicité. Je crois que M. Kortüm a utilisé la définition de Lewis selon laquelle un acide est un accepteur et une base est un donateur, mais Lewis lui-même a reconnu que sa définition n'admet d'établir une échelle monoatomique ni d'acidité ni de basicité. Si l'on essaye d'établir une échelle en utilisant la définition de Lewis, on trouve que dans une solution aqueuse, les bases se forment dans l'ordre : OH^-, NH_3, $C_6H_5NH_2$, par rapport à l'ion hydrogène, mais par rapport à l'acide Ag^+ les mêmes bases se forment dans l'ordre : NH_3, $C_6H_5NH_2$, OH^-.

M. Kortüm. — L'échelle de basicité déduite des mesures de solubilité de l'iode dans les carbures aromatiques est sûrement relative seulement à l'iode comme constituant acide et ne peut pas être rattachée à l'échelle habituelle de basicité. Elle a cependant une valeur comme échelle relative car jusqu'ici une telle échelle n'a pu être édifiée par des méthodes simples d'une autre façon.

M. Prigogine. — Une « échelle de basicité » analogue à celle utilisée par le Professeur Kortüm a été utilisée lors d'expériences spectroscopiques dans l'infrarouge sur les solutions d'un alcool dans différents solvants (pyridine, dioxane...). Cette échelle de basicité est obtenue à partir du déplacement de la bande monomoléculaire OH dans les différents solvants et mesure l'affinité protonique de ceux-ci.

M. Bockris. — Je voudrais poser à M. Kortüm trois questions : 1) Comment pense-t-il que, dans les solutions pyridiniques, beaucoup plus conductrices que les autres, les mesures de constante diélectrique sont encore valables ? 2) Comment a-t-il isolé I_2D ? 3) Comment calcule-t-il Λ_∞ ?

M. Kortüm. — 1) Les mesures de C.D. sur les solutions iode-pyridine ont donné, dans un grand domaine de fréquence, des valeurs constantes et reproductibles, d'où il faut conclure que la conductibilité relativement grande de ces solutions ne trouble pas les mesures par la méthode du pont.

2) Le complexe I_2-dioxane peut être obtenu immédiatement à l'état solide et analysé si on refroidit rapidement une solution assez concentrée (au-dessus du maximum de solubilité). L'analyse donne la proportion molaire 1 : 1.

3) La conductibilité Λ_∞ ne peut être obtenue de façon précise à l'aide des mesures. Elle a été calculée approximativement à l'aide de la règle de Walden. Les constantes de dissociation électrolytiques sont de ce fait des valeurs approchées qui ne donnent que l'ordre de grandeur correct.

EFFETS ÉLECTROCINÉTIQUES ET THERMODYNAMIQUE DES PHÉNOMÈNES IRRÉVERSIBLES

par P. MAZUR
Faculté des Sciences, Université Libre de Bruxelles

Manuscrit reçu le 20-5-52

1 — *Introduction*

La thermodynamique des phénomènes irréversibles, basée sur les relations de réciprocité d'ONSAGER, permet une discussion macroscopique aisée de l'ensemble des phénomènes électrocinétiques ([1], [2])

Nous avons publié une telle étude en collaboration avec les Professeurs J. Th. G. OVERBEEK et S. R. DE GROOT ([3], [4]). Nous nous proposons de faire ici une synthèse de la méthode utilisée et des principaux résultats obtenus.

Le point central de la méthode est le calcul de la production d'entropie σ due aux différents phénomènes irréversibles au sein d'un système. Celle-ci se présente de manière générale sous la forme d'une expression bilinéaire de flux $\mathcal{J}_K$ (flux de matière, courant électrique, etc.) et d'affinités X_K (gradients des potentiels chimiques, force électrique, etc.) :

$$\sigma = \sum_K \mathcal{J}_K X_K \geq 0 \quad (K = 1, \ldots n). \tag{1}$$

Cette expression est définie positive.

On établit ensuite des relations linéaires entre les $\mathcal{J}_K$ et les X_K, c'est-à-dire des équations phénoménologiques décrivant les phénomènes de transport dans le système :

$$\mathcal{J}_K = \sum_i L_{Ki} X_i \quad (i, K = 1, \ldots n), \tag{2}$$

où les L_{Ki} représentent un certain nombre de coefficients phénoménologiques. Entre ces derniers existent les relations de réciprocité d'ONSAGER :

$$L_{Ki} = L_{iK} \quad (i, K = 1, \ldots n) \tag{3}$$

qui représentent l'expression macroscopique du principe de réversibilité microscopique. Les relations de réciprocité d'ONSAGER réduisent ainsi le nombre de coefficients phénoménologiques L_{Ki} et permettent d'établir certaines relations entre les différents effets décrits par les équations (2).

On divise, en général, les effets électrocinétiques en deux groupes : effets électrocinétiques dûs au mouvement d'un liquide par rapport à une surface solide, à savoir les effets d'électroosmose et de potentiel d'écoulement, et effets dûs au mouvement d'un solide, ou des particules solides, par rapport à un liquide, c'est-à-dire, les phénomènes d'électrophorèse et de potentiel de sédimentation. Cette division se reflète dans la discussion de ces effets par la thermodynamique des phénomènes irréversibles. On applique, en effet, aux premiers le modèle idéalisé d'un système discontinu, c'est-à-dire, d'un système formé de deux phases, dans lesquelles les variables thermodynamiques intensives peuvent être considérées comme uniformes. Au second groupe, il faut appliquer le formalisme des systèmes continus ou non uniformes.

2. — *Electroosmose et potentiel d'écoulement.*

On considère un système de n constituants, dont $n - 1$ portent des charges. Le système est formé de deux réservoirs qui communiquent au moyen d'une membrane. On admet en outre que la température et les concentrations sont uniformes dans l'ensemble du système. La production d'entropie de ce système, due aux échanges de matière entre les deux réservoirs, peut être calculée à partir de la formule de GIBBS pour la variation de l'entropie dans chacun des réservoirs, et à partir des principes de conservation de matière et d'énergie.

On trouve l'expression :

$$T\sigma = \mathcal{J}\,\Delta P + \mathcal{I}\,\Delta\varphi, \tag{4}$$

où $\mathcal{J}$ et $\mathcal{I}$ représentent respectivement le flux volumique et le courant électrique, ΔP et $\Delta\varphi$ les différences de pression et de potentiel électrique entre les deux réservoirs.

Les relations linéaires (2) sont alors données par :

$$\mathcal{J} = L_{11}\,\Delta P + L_{12}\,\Delta\varphi$$
$$\mathcal{I} = L_{21}\,\Delta P + L_{22}\,\Delta\varphi \tag{5}$$

avec la relation de réciprocité :

$$L_{12} = L_{21} \tag{6}$$

On déduit de (5) et (6), la relation de SAXEN :

$$(\Delta\varphi / \Delta P)_{\mathcal{J}=0} = -(\mathcal{J}/\mathcal{I})_{\Delta P=0},$$

où le membre de gauche représente le potentiel d'écoulement et le membre de droite l'effet d'électro-osmose. La relation de SAXEN peut ainsi être déduite théoriquement sans avoir recours à un modèle de la membrane. En général, (5) et (6) montrent qu'un phénomène d'osmose est toujours lié à un phénomène d'écoulement par le même coefficient cinétique $L_{12} = L_{21}$. L'évaluation de ce coefficient devra évidemment se faire à partir d'un modèle de la membrane. Ainsi, dans le cas très simple d'un capillaire reliant les deux réservoirs, $L_{12} = L_{21}$ est donné par la formule de V. SMOLUCHOWSKI :

$$L_{12} = L_{21} = \frac{\varepsilon\zeta}{4\pi\eta}, \qquad (7)$$

où ζ est le potentiel de la couche double, ε la constante diélectrique et η la viscosité du milieu.

3. — *Electrophorèse et potentiel de sédimentation.*

Afin d'appliquer des considérations analogues à la seconde catégorie de phénomènes électrocinétiques, il est nécessaire de calculer la production d'entropie locale dans un système non uniforme. Ce calcul se fait à partir d'expressions locales pour la conservation de la matière, de la quantité de mouvement et de l'énergie, et à partir de la formule de GIBBS pour la variation de l'entropie par unité de masse du système. Pour un système de n constituants à température uniforme et en équilibre mécanique, l'expression générale de la production d'entropie par unité de temps et de volume est donnée par :

$$T\sigma = \sum_{K=1}^{K=n} (\vec{\mathcal{F}}_K - \text{grad}\ \mu_K) . \rho_K \vec{V}_K, \qquad (8)$$

où $\mathcal{F}_K$ est la force extérieure par unité de masse agissant sur le constituant K, μ_K le potentiel chimique massique, ρ_K la densité et $\vec{V}_K$ la vitesse du constituant K. Dans le cas d'un liquide formé de n constituants, dont $n - 1$ portent une charge e_K par unité de masse (le n^{me} constituant, le solvant, est neutre) et soumis à l'action d'un champ électrique $\vec{E}$ et d'un champ gravifique $\vec{g}$, cette expression se réduit à :

$$T\sigma = \sum_{K=1}^{K=n-1} \left\{ e_K \vec{E} + (1 - v_K/v_n) \vec{g} \right\} . \rho_K \vec{V}_K . \qquad (9)$$

Nous avons introduit ici la condition (valable pour un liquide contenu dans un réservoir) que le débit à travers toute section du système doit être nul, et nous avons exclu de plus la non-uniformité des concentrations. L'expression (9) n'est donc valable que loin des parois du réservoir, où des gradients de concentration seront formés sous l'influence des champs $\vec{E}$ et $\vec{g}$. Dans la formule (9), v_K est le volume spécifique massique du constituant K. L'expression (9) peut être écrite aussi sous la forme différente :

$$T\sigma = \vec{i} . \vec{E} + \vec{\mathcal{J}} . \vec{g} \qquad (10)$$

où $\vec{i} = \sum_{K=1}^{K=n} e_K \rho_K \vec{V}_K$ est le courant électrique total et $\vec{\mathcal{J}} = \sum_{K=1}^{K=n-1} (1 - v_K/v_n) \rho_K \vec{V}_K = \sum_{K=1}^{K=n} \rho_K \vec{V}_K$ le flux massique total.

Les relations linéaires (2) sont donc données ici par :

$$\vec{L} = L_{11} \vec{E} + L_{12} \vec{g}$$
$$\vec{\mathcal{J}} = L_{21} \vec{E} + L_{22} \vec{g}, \qquad (11)$$

avec la relation de réciprocité d'ONSAGER :

$$L_{21} = L_{12} \qquad (12)$$

On en déduit une relation analogue à la relation de SAXEN :

$$(\vec{E} / \vec{g})_{\vec{i}=0} = -(\vec{\mathcal{J}} / \vec{i})_{\vec{g}=0} \qquad (13)$$

Le membre de gauche représente le potentiel de sédimentation, celui de droite ce que nous appellerons l'électrophorèse barycentrique, définie comme le rapport du flux massique et du courant électrique à champ gravifique nul.

La relation (13) est valable pour un système quelconque de $n - 1$ constituants chargés, entre autres donc pour des solutions d'électrolytes. Elle est également valable pour un système colloïdal, où l'un des constituants, désigné par indice c, serait formé de particules de très grandes dimensions. On peut montrer que dans le cas limite, fréquemment réalisé dans un tel système, où :

$$\rho_c \gg \rho_K \quad (K = 1 \ldots n-1 ; K \neq c), \qquad (14)$$

$\vec{\mathcal{J}}$ est donné par :

$$\vec{\mathcal{J}} = (1 - v_c/v_n) = (1 - v_c/v_n) \vec{\mathcal{J}}_c . \qquad (15)$$

Ici $\vec{\mathcal{J}}_c$ est le flux massique du constituant colloïdal.

La relation (13) se réduit alors à :

$$\left\{ \vec{E} / \vec{g} (1 - v_c/v_n) \right\}_{\vec{i}=0} = -(\vec{\mathcal{J}}_c / \vec{i})_{\vec{g}=0}, \qquad (16)$$

à une relation donc, entre le potentiel de sédimentation et l'électrophorèse ordinaire. Les deux membres de (13) et (16) ne représentent pas les seules manières d'exprimer les phénomènes d'électrophorèse et de potentiel de sédimentation. Toutefois, les deux effets seront toujours liés par la relation de réciprocité $L_{12} = L_{21}$.

Une conclusion importante peut être déduite de (16) : si des effets de relaxation de conductibilité électrique influencent l'électrophorèse, ils influenceront aussi, et de la même manière, le potentiel de sédimentation. C'est là une conséquence immédiate des relations de réciprocité d'ONSAGER. En vertu de (13), cette conclusion reste évidemment vraie, même lorsque la formule limite (16) ne s'applique plus.

Ce travail a été effectué sous les auspices du Centre de Chimie physique moléculaire Belge.

RÉFÉRENCES

(1) PRIGOGINE I. — *Etude thermodynamique des phénomènes irréversibles*, Ed. Desoer, Liège, 1947.
(2) DE GROOT S. R. — *Thermodynamics of irreversible processes*, North Holland Publ. Comp., Amsterdam, 1951.
(3) MAZUR P. et OVERBEEK J. Th. G. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **70** (1951), 83.
(4) OVERBEEK J. Th. G., MAZUR P. et DE GROOT S. R. — *J. Chem. Phys.* (à paraître).

DISCUSSION

M. Klemm. — Est-ce qu'on a déjà fait des expériences pour prouver la validité de l'équation (13) et de cette façon donner une nouvelle preuve de la validité des relations de réciprocité d'Onsager ?

M. Mazur. — La vérification expérimentale dans les relations de réciprocité d'Onsager, dans le cas des effets d'électroosmose et de potentiel d'écoulement est donnée par la relation de Saxen qui est justement une relation expérimentale. La relation analogue que nous avons déduite pour le potentiel de sédimentation et l'électrophorèse, qui est l'expression de la relation de réciprocité d'Onsager dans ce deuxième cas, n'a pas encore été vérifiée expérimentalement à ma connaissance.

M. Prigogine. — La relation de Saxen quoique connue depuis longtemps, était seulement décrite pour certains modèles de membranes ou de capillaires. L'intérêt de la démonstration thermodynamique c'est de donner une démonstration indépendante de toute hypothèse microscopique.

M. Bockris. — Les équations que vous avez obtenues pour les phénomènes électrocinétiques tiennent-elles compte de la conductivité superficielle (électronique) du vase. Comme vous le savez probablement, on a fait plusieurs erreurs dans les mesures électrocinétiques en ne tenant pas compte du fait qu'une partie du courant est « perdue » par passage le long des surfaces solides des capillaires, etc. L'effet correspondant est évidemment plus dangereux si des métaux sont présents.

M. Mazur. — Le formalisme que nous avons utilisé est indépendant de toute séparation de la conductivité en conductivité de surface et conductivité de volume. En effet, le courant électrique dans nos équations représente le transport total de charge électrique d'un réservoir à l'autre.

TRANSFERT ÉLECTRONIQUE ET TRANSFERT DE SOLVANT DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES DE CHROME BI- ET TRI-VALENT

Séparation des deux espèces ioniques par échange ionique

par M. HAISSINSKY
(avec la collaboration technique de H. Le Bail)
Institut du Radium, Paris

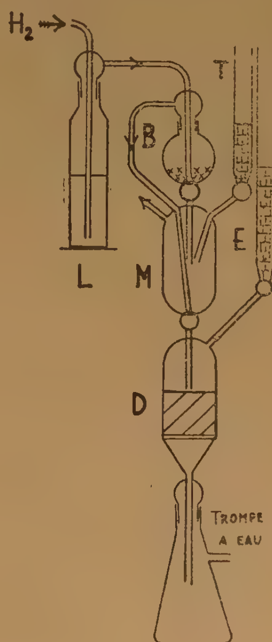
SOMMAIRE

L'échange électronique entre les ions Cr^{++} et Cr^{+++} en solution chlorhydrique est complet pendant les quelques minutes qui sont nécessaires pour la séparation chromatographique des deux ions ; le temps de demi-échange est de l'ordre de 3 à 5 minutes en solution sulfurique. Les vitesses sont beaucoup plus grandes que celles qui ont été mesurées par d'autres auteurs pour l'échange entre l'eau de coordinence de l'ion Cr^{+++} et le solvant. Ces expériences s'interprètent par le mécanisme de transfert électronique par formation d' «associations ioniques», complexes éphémères entre les cations et les anions.

L'examen des données connues sur les échanges isotopiques par transfert électronique a conduit à la conclusion (1) que ce processus en solution aqueuse, lorsque la tendance des ions à la formation de complexes stables avec les ions de signe contraire est peu prononcée, est rapide et demande très probablement peu d'énergie d'activation. Il en résulterait que l'hydratation des ions ne gêne pratiquement pas les transferts électroniques entre un métal et ses propres ions simples ou entre deux ions du même élément et du même signe, mais de valences différentes. La facilité de ces derniers échanges avait été interprétée par un mécanisme invoquant la formation de complexes *éphémères* avec les ions de signe contraire.

Il y avait cependant un cas qui méritait un examen particulier. D'après les expériences de Taube et ses collaborateurs (2), effectuées à l'aide de l'oxygène lourd (^{18}O), les échanges entre l'eau de solvatation des ions Co^{++}, Co^{+++}, Al^{+++}, Fe^{+++}, Ga^{+++} et Th^{++++} et le solvant sont pratiquement complets pendant les deux ou trois minutes nécessaires pour la distillation partielle du solvant, tandis que le temps de demi-échange dans le cas de Cr^{+++} est de l'ordre de 40 heures en solution perchlorique (1 M). Il a paru alors intéressant de connaître la vitesse d'échange par transfert électronique entre les ions Cr^{+++} et Cr^{++} et de la comparer aux échanges Co^{++}/Co^{+++}, Fe^{++}/Fe^{+++}, Mn^{++}/Mn^{+++}, etc., qui semblent être rapides. Cette étude s'est avérée difficile par suite de l'extrême instabilité des ions Cr^{++} en présence de moindres traces d'oxygène. En désirant, d'autre part, éviter des opérations de précipitation qui pourraient catalyser les échanges, nous avons établi un procédé chromatographique sur résine pour la séparation des deux espèces ioniques. La méthode cependant n'a pas donné de résultats satisfaisants pour les solutions perchloriques ; nous nous sommes donc limités à l'étude des solutions chlorhydriques et sulfuriques.

Technique expérimentale.



Le dispositif utilisé est représenté schématiquement dans la figure ci-contre. Dans le petit ballon B, on réduit par le zinc + HCl (1,2 M) ou H_2SO_4 (1 M), selon la nature de l'anion, le sel de Cr^{+++}, marqué par Rd-Cr de 26 jours (^{51}Cr), de sorte que l'espèce active dans ces expériences est toujours Cr^{++}. La solution de Cr^{+++}, avant d'être mélangée avec celle de Cr^{++}, passe à travers le tube T contenant de la duolite S 10, résine échangeuse sélective d'oxygène, qui la débarrasse de ce gaz. Le mélange se fait dans la colonne M et l'adsorption sur la résine Dowex-50 de 300 mesh

contenue dans l'entonnoir cylindrique D dont le fond est en verre fritté. Un courant d'hydrogène circule constamment dans tout l'appareil après passage par le laveur L contenant un excès de Cr^{++} en solution sulfurique ($Cr_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 + Zn$) destiné à absorber les traces éventuelles d'oxygène. Toutes les expériences, sauf indication contraire, ont été faites à la température ordinaire (20°).

Chaque solution, de 5 ou 10 cm³, était 0,1 M en sel de chrome (0,05 M dans le cas du sulfate chromique). La concentration finale de l'acide dans le mélange était voisin de molaire. La durée de contact des deux solutions, chromeuse et chromique, depuis l'arrivée en M de la première goutte de la solution réduite jusqu'à l'adsorption totale sur le Dowex a varié entre 3 et 7 minutes. L'adsorption achevée, on distingue dans le cas des chlorures au sommet de la résine deux anneaux, dont l'inférieur est de couleur vert-chrome et l'autre, vert également, mais plus pâle. Nous avons établi dans des expériences d'élution préliminaires par iodométrie et par d'autres procédés analytiques, que le premier est constitué, tout au moins à 5 % près, par le chrome trivalent et le second par le chrome bivalent. Toutefois, si la solution de Cr^{+++} n'était pas très fraîche (préparée depuis plus de 3 ou 4 semaines), l'adsorption de cet ion donnait lieu à la formation de deux anneaux, vert et violet, entre lesquels s'intercalait celui de Cr^{++}. Il suffit cependant de chauffer la solution au bain-marie pendant une quinzaine de minutes avant la chromatographie pour que l'anneau violet ne se forme pas.

L'élution s'effectuait à l'aide d'une solution de HCl 1,4 N, débarrassée d'oxygène par passage à travers une colonne de duolite S 10 (en E) et s'écoulant à la vitesse de 6 à 7 cm³/min. Le chrome trivalent passait toujours en tête et était pratiquement élué en totalité après le passage de 60 cm³ de liquide. Après passage d'autres 70 cm³ environ, incolores, l'éluat se colorait de nouveau en vert-bleu par la présence de Cr^{++}.

Dans le cas des solutions sulfuriques, les ions de Cr^{+++} ne semblent pas se fixer sur la résine et leur élution s'achève par simple lavage de la colonne à l'eau distillée. L'élution de Cr^{++} se fait ici aussi par HCl 1,4 N. Dans les expériences proprement dites sur l'échange isotopique Cr^{++}/Cr^{+++}, l'éluat avait été divisé en trois fractions et la partie intermédiaire avait été écartée.

Les ions de zinc, provenant de la réduction, passent en très grande partie juste avant Cr^{++} et contaminent l'éluat, particulièrement sa dernière fraction. Enfin, ayant utilisé dans des expériences préliminaires de HCl plus concentré nous avons observé en B ou en D la formation d'un léger précipité rouge formé par le cuivre (probablement Cu_2O) contenu dans la duolite. Cet inconvénient se produisait surtout lorsque celle-ci venait d'être régénérée (par $Na_2S_2O_4$ alcalin) ; il se présente rarement avec les éluats dont la concentration en acide ne dépasse pas 1,4 N.

Les fractions de tête et de queue de l'éluat ont été additionnées de $NH_4Cl + NH_4OH$ et chauffées au bain-marie jusqu'à la précipitation de $Cr(OH)_3$. Pour que cette précipitation soit complète, il est nécessaire d'éviter un excès d'ammoniaque, mais les précipités, notamment celui qui provient du chrome bivalent, sont alors contaminés par l'hydroxyde de zinc, ce qui fausse les mesures des activités spécifiques. On doit, par conséquent, redissoudre les précipités dans un acide et reprécipiter, opérations qu'on répète au besoin une ou deux fois.

Après avoir lavé soigneusement chaque précipité, on sèche à 110° et on calcine. On prélève ensuite des quantités rigoureusement égales (de 20 à 50 mg) sur les poudres de Cr_2O_3 ainsi obtenues et on en mesure les activités à un compteur de Geiger et Muller dans des conditions géométriques identiques.

Résultats expérimentaux et discussion.

Les expériences faites sur le chlorure et dont les résultats les plus sûrs sont résumés dans le tableau montrent que l'échange Cr^{++}/Cr^{+++} est complet après les quelques minutes nécessaires pour la séparation. La très petite différence entre les activités spécifiques des deux précipités de la première expérience est due sans doute au fait que l'agitation par l'hydrogène du mélange en M a été accidentellement défectueuse. Le temps de demi-échange est ici certainement inférieur à 2 min.

Il est par contre de l'ordre de 3 à 5 minutes dans le cas des solutions sulfuriques. La vitesse du processus semble diminuer avec l'abaissement de la température, mais l'imprécision des mesures est trop grande pour en tirer des conclusions quantitatives, notamment pour évaluer l'énergie d'activation.

On voit ainsi que le transfert électronique est beaucoup plus rapide que le transfert du solvant ; l'influence de l'anion sur la vitesse d'échange est mise en évidence une fois de plus. La vitesse est plus faible en milieu sulfurique par suite de la tendance bien plus marquée de Cr^{+++} à former des complexes avec les anions SO_4^{--}. Cette tendance se manifeste d'ailleurs par le comportement chromatographique différent de ce cation dans les deux milieux. Sa plus faible adsorbabilité relativement à Cr^{++}, malgré la valence plus élevée, en est également une des conséquences.

Ces expériences étaient déjà achevées, lorsqu'un nouveau travail de Plane et Taube [3] est venu

TABLEAU I

Echanges isotopiques entre les ions Cr^{++} et Cr^{+++}

Chlorures					Sulfates				
N°	volume de chaque sol.	durée de contact (y compris le temps de séparation) inf. à	activité (en coups/min.) de Cr_2O_3 provenant de		N°	volume	durée inférieure à	activité de Cr_2O_3 provenant de	
			Cr^{++}	Cr^{+++}				Cr^{++}	Cr^{+++}
1	10 cm³	5 min.	502	479	4	10 cm³	6 min.	472	460
2	10 cm³	5 min.	1026	1027	5	10 cm³	7 min.	177	113
3	5 cm³	3 min.	519	519	6	5 cm³	5 min.	303	220 (à 5° C)
					7	5 cm³	5 min.	362	320 (à 2° C)

confirmer, d'une façon indirecte mais probante, nos conclusions. En reprenant les mesures avec l'oxygène lourd, ces auteurs ont constaté que l'échange entre l'eau de coordinence de l'ion Cr^{+++} et le solvant est catalysé par la présence des ions Cr^{++} et que cette action catalytique est notablement accentuée par l'addition des ions Cl^{-} à la solution. Le temps de demi-échange mesuré dans le dernier cas n'a été que de 7 minutes. Ils ont en outre observé que la vitesse d'échange croît avec la concentration de l'anion et varie avec la nature de celui-ci : en solution chlorhydrique notamment le temps de demi-échange est de 35 heures (en l'absence de Cr^{++}).

On voit ainsi que non seulement le transfert électronique est, conformément aux conclusions antérieures, rapide et n'est pas gêné par l'eau de solvatation, mais que ce transfert facilite l'échange entre cette eau et le solvant. Il se confirme, de plus, que ces échanges se réalisent par l'intervention des ions de signe contraire, très probablement dans un mécanisme de formation et de dissociation « d'associations ioniques », complexes très instables.

Le 3 avril 1952.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. HAISSINSKY. — *J. Chim. Phys.*, 48 (1951), C 11 ; voir aussi *ibid.*, 45 (1948), 224 et 47 (1950), 957.

(2) J. HUNT et H. TAUBE. — *J. Chem. Physics*, 18 (1950), 757 ; 19 (1951), 602 ; H. FRIEDMAN, H. TAUBE et J. HUNT. — *Ibid.*, 18 (1950), 759.

(3) R. PLANE et H. TAUBE. — *J. Phys. Chem.*, 56 (1952), 33.

DISCUSSION

M. Audubert. — Je voudrais demander à M. Haïssinsky comment il envisage, étant donné les faibles énergies d'activation, les changements d'hydratation et de déshydratations respectives de deux ions ?

M. Haïssinsky. — Il est difficile de proposer un mécanisme précis qui expliquerait la facilité du transfert du solvant. On pourrait envisager, par exemple, la possibilité que les « associations ioniques » auxquelles j'attribue le rôle de transporteurs d'électrons, renferment des molécules d'eau d'hydratation, de sorte qu'après leur dissociation l'eau initialement attachée à une espèce ionique passe à l'autre ion, lequel, lui, échange rapidement son eau d'hydratation avec le solvant. Mais à vrai dire, ce ne sont que des spéculations et il faudrait faire encore d'autres études cinétiques.

M. Bockris. — Il me semble qu'il y a quelques contradictions importantes entre les résultats de M. Haïssinsky et ceux obtenus par des moyens électrochimiques. Randles (communication privée) a mesuré un grand nombre de réactions d'oxydo-réduction du type $M^{z_1+} + (z_1 - z_2)\, e_0 \rightarrow M^{z_2+}$ sur électrodes inertes et il a trouvé qu'elles correspondent à des énergies d'activation de 5 -10 Kcal. au potentiel réversible (potentiel correspondant à l'équilibre entre les deux ions). Ces mesures sont assez comparables, peut-être pas complètement comparables, à celles de M. Haïssinsky. On trouve que la nature de l'électrode inerte n'a pas d'effet essentiel sur les résultats. Si le transfert des électrons d'un ion à l'autre en solution se produit avec une énergie d'activation négligeable, on devrait s'attendre à ce qu'il ait lieu facilement à une électrode où le transfert est facilité. En plus, je pense que la réaction doit être connectée à une variation non négligeable *d'entropie* d'activation, due au changement dans l'entropie de configuration résultant du changement de solvatation consécutif au changement de valence.

M. Haïssinsky peut-il faire quelques suggestions au sujet du *mécanisme* du transfert électronique dans les cas qu'il a étudiés ? La construction de diagrammes d'énergie potentielle et un calcul théorique de la vitesse de transfert serait assez facile ; si on tente ce calcul, il faudra tenir compte du fait que les énergies d'ionisation des ions en solution diffèrent de celles dans le vide (cf. Butler, 1940). Je suggérerais des expériences avec des solvants non aqueux dont la structure varierait d'une façon définie et connue, pour voir s'il y a quelque relation entre la vitesse de réaction, mesurée à la façon de M. Haïssinsky, et la solvatation. Il faudrait en même temps poursuivre parallèlement des mesures des nombres de solvatation en se servant de molécules de solvant isotopiques ou radioactives.

M. Haïssinsky. — Puisque les résultats de M. Randels ne sont pas encore publiés, il m'est impossible de les discuter et comparer aux expériences d'échange. De toute façon, il n'est pas évident *a priori* que les transferts par l'intermédiaire d'une électrode et avec courant s'effectuent par un mécanisme identique à celui des transferts spontanés en solution homogène.

Des expériences d'échange dans des solvants non aqueux sont en cours. Elles ont été entreprises par Mme Peschanski dans un but analogue à celui suggéré par M. Bockris. Elles présentent naturellement de grandes difficultés liées aux solubilités des sels, à la déshydratation du solvant, etc.

M. Darmois. — Dans les travaux anciens de mon laboratoire (exemple, *Thèse Tréhin*, 1936), nous avons étudié l'absorption de l'ultraviolet par les solutions de HCl et des chlorures ; la bande d'absorption de l'ion Cl^- est influencée par la dilution et la température. Or, il s'agit d'un spectre d'affinité électronique l'élargissement de la bande du côté du rouge avait été expliqué à l'époque par la fixation momentanée de l'électron enlevé à l'ion Cl^- par l'eau d'hydratation de l'ion.

M. Audubert. — Je crois que les données de Randles, auxquelles fait allusion M. Bockris, ne peuvent en aucune manière être rapprochées des résultats de M. Haïssinsky, car les énergies d'activation déterminées électrochimiquement dépendent essentiellement du système de référence choisi, on n'atteint jamais à partir de mesures de surtensions que des énergies d'activations relatives.

M. Valensi. — Je voudrais poser deux questions à M. Haïssinsky :

1) De quel droit admet-il, d'après ses expériences, que l'énergie d'activation du transfert de l'électron est négligeable ? Je ne vois pas dans son mémoire de mesure proprement dite de vitesse, mais la simple constatation que cette vitesse est grande. J'y vois encore moins la recherche de la variation de la vitesse de transfert avec la température, sur l'importance de laquelle dans d'autres cas, M. Darmois vient d'attirer l'attention, et qui seule permettrait de chiffrer réellement l'énergie d'activation. Une vitesse dépend, en effet, de deux facteurs, l'un d'autant plus grand que l'énergie d'activation est faible, l'autre d'autant plus grand que l'entropie d'activation est grande. Qu'est-ce qui autorise donc M. Haïssinsky à supposer que ce n'est pas une grande entropie d'activation qui est responsable des grandes vitesses qu'il obtient ?

2) Dans le mécanisme que propose M. Haïssinsky, l'atmosphère ionique de signe contraire à celle de l'ion donneur d'électrons jouerait un rôle essentiel. Il devrait en résulter une grande influence de la concentration, dans le sens d'une diminution très notable de la vitesse aux dilutions très grandes. La sensibilité de ses techniques lui a-t-elle permis d'étudier cette influence de la concentration ? et dans l'affirmation, n'y aurait-il pas là un moyen de mesurer réellement des vitesses dans un intervalle de températures un peu étendu et d'en déduire l'énergie d'activation discutée ?

M. Haïssinsky. — Il est exact que les énergies d'activation n'ont pas été déterminées pour les expériences d'échange par transfert électronique, par suite de la rapidité des processus déjà à la température ordinaire (ou à 0°). Toutefois, les échanges entre Cr^{++} et Cr^{+++}, effectuées à 20°, 5° et 2° C, sans être très précis, semblent indiquer que l'énergie d'activation est dans ce cas très faible. D'autre part, les mesures d'échange entre les métaux et leurs ions en solution, effectuées dans l'intervalle de 20° et 95°, ont montré aussi que l'échange initial entre les ions et la couche superficielle, accessible, du métal est *toujours* très rapide, probablement instantané (Haïssinsky, Cottin et Varjabédian, *J. Chim. Phys.*, 45, 1948, 212). L'effet de la concentration, dans le sens prévu, a été observé dans le cas des échanges lents.

SUR LA TENEUR EN EAU DES SOLUTIONS DE POLISSAGE ÉLECTROLYTIQUE

par I. EPELBOIN

Laboratoire de physique (Enseignement) de la Faculté des Sciences de Paris.

Parmi les facteurs qui déterminent la qualité d'une surface polie électrolytiquement, l'interaction entre ions et solvant joue un rôle considérable. Dans la composition des bains électrolytiques utilisés dans les différents procédés de polissage et dissolution sélective ([1], [2], [3], [4], [5]) entre un ou plusieurs anions anhydres dont le rayon de STOKES r_s est inférieur au rayon cristallin r_c ([6], [7]) et dans la plupart des solutions, on constate également des relations plus ou moins étroites entre la quantité et la nature du solvant, la quantité d'eau et le degré de solvation des ions hydratés ($r_s > r_c$).

Pour effectuer l'étude quantitative de l'intervention du solvant dans les solutions, il est nécessaire d'abord de convenir d'une définition des meilleures conditions de polissage électrolytique, c'est-à-dire de la qualité de la surface obtenue dans ces conditions. Etant donnée la complexité de l'étude de l'état de surface des substances métalliques ainsi que des qualités recherchées, ceci est en fait une question assez délicate ; on peut cependant choisir un état facilement contrôlable, celui qui laisse apparaître la structure du métal sans avoir fait subir à l'échantillon ni polissage mécanique préalable, ni attaque chimique ultérieure. C'est dans ces conditions que nous avons étudié les électrolytes contenant les ions ClO_4^- et $PO_4^{\equiv}$ et nous avons montré que les meilleures conditions de polissage se produisent lorsque la résistance apparente $\frac{U}{I}$ de la cellule électrolytique passe par un maximum ([8]) (voir, par exemple, les micrographies obtenues par D. AMINE ([9]). Lorsqu'on superpose au courant continu un courant alternatif d'amplitude constante, mais suffisamment faible pour ne pas modifier les conditions de polissage, on constate que le maximum de $\frac{U}{I}$ se produit pour la même tension que celui du module de l'impédance Z ; la valeur de Z peut être relevée à l'impédancemètre ou au pont d'impédance

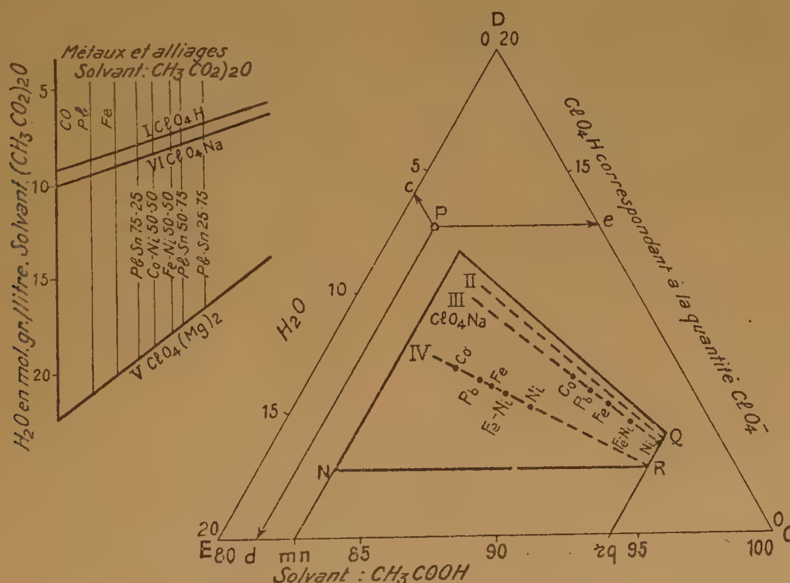


Fig. 1.

Nos études des solutions ont donc été faites lorsque $\frac{U}{I}$ est maximum et nous avons ainsi établi des méthodes [10] permettant de déterminer la composition optimum d'un bain destiné à un métal ou à un alliage déterminé. Ces recherches nous ont d'ailleurs montré que la quantité de métal passé en solution par suite du polissage électrolytique ou de l'électrolyse qui précède fait varier la composition optimum du bain et que, par conséquent, l'énoncé d'une composition initiale doit être accompagné de celui de la quantité d'ions métalliques en solution.

Plaçons sur un diagramme ternaire ECD les points représentatifs des compositions optima ainsi établies pour le polissage de divers métaux et alliages ; EC correspond au solvant, ED à l'eau et CD à l'anion anhydre, la quantité d'ions métalliques p dissous par polissage électrolytique étant la même dans chaque cas (fig. 1 à droite). Nous utilisons le terme général d'anion anhydre car celui-ci peut être introduit par l'intermédiaire de composés divers ; ainsi, l'anion ClO_4^- peut être introduit par ClO_4H (droite II), par ClO_4Na (droite III), par $(ClO_4)_2Mg$ (droite IV), le solvant utilisé ici est l'acide acétique. Soit α le rapport entre la quantité d'eau et celle de solvant ; on voit que α croît avec le degré de solvation du cation introduit car on a respectivement $\frac{\alpha Na}{\alpha H} = 1{,}1$ et $\frac{\alpha Mg}{\alpha H} = 2{,}4$ et l'on sait que le nombre de molécules d'eau associées aux ions solvatés est 0,18 pour H, 1,06 pour Na et 7,35 pour Mg. Si l'on change le solvant, par exemple si l'on remplace l'acide acétique par de l'alcool éthylique ou méthylique, les points représentatifs des compositions optima restent à l'intérieur d'un quadrilatère tel que MNRQ, mais les points *mn* et *rq* d'intersection de MN et RQ avec le côté CE représentatif du solvant se déplacent le long de CE. Avec l'alcool éthylique, *mn* et *rq* correspondent à une teneur en alcool de 80 et 92 % en poids. Les quatre sommets du quadrilatère MNRQ subissent la même translation parallèle à CE. Par contre, si l'on utilise l'anhydride acétique en place d'acide acétique et que l'on trace le diagramme en considérant l'anhydride entièrement transformé en acide d'après la réaction $(CH_3CO)_2O + H_2O \rightarrow 2\ CH_3CO_2H$, le quadrilatère MNRQ se déforme complètement et sort même partiellement du diagramme. Ceci signifierait donc que l'anhydride n'est que partiellement transformé en acide, suivant la réaction : $(CH_3CO)_2O + H_2O \leftrightarrows 2\,CH\ CO_2H$ et l'équilibre étant déterminé par le degré de solvation des cations introduits comme l'indique dans le cas de l'anhydride acétique (pureté 98 %) les droites I, V, et VI (fig. 1 à gauche). Elles donnent la quantité d'eau introduite respectivement par les solutions de ClO_4H, ClO_4Na et $(ClO_4)_2$ Mg. Les volumes de $(CH_3CO)_2$ O portés en abscisse sont respectivement de 70, 72, 73, 79 et 81 ‰ pour Co, Pb, Fe, Ni et Sn.

Il est important de remarquer que le point représentatif de la composition optimum d'un bain se déplace sur les droites I, II, III, etc., indépendamment de l'état physique du métal, de la grosseur des grains, etc., mais que par contre sa position dépend du degré d'hydratation des ions et des sels complexes susceptibles de se former au cours de l'électrolyse. Ceci explique l'évolution de la composition optimum d'un bain au cours de son utilisation, évolution qui tend toujours vers des compositions initiales (c'est-à-dire avant dissolution des ions métalliques) à plus forte teneur en eau. En première approximation, on peut considérer que la composition optimum varie linéairement avec la quantité de métal dissous et l'expérience montre que pendant l'utilisation d'un bain, on peut lui conserver ses propriétés initiales en ajoutant une quantité de solvant pratiquement proportionnelle à la quantité de métal dissous ; on a donc $x = K(p-n)$, n étant la quantité minimum d'ions métalliques nécessaires à l'obtention d'un bon polissage électrolytique (en général quelques grammes par litre). Le coefficient K′ dépend essentiellement de l'interaction entre les ions métalliques et ceux de la solution électrolytique et pour un même type de bains, il peut prendre des valeurs très différentes suivant le métal poli ; ainsi, avec un bain de type ClO_4 Na, CH_2CO_3H, on trouve $K = 1/6$ pour le fer, $K = 1/4$ pour le nickel. Le bain de polissage du fer vieillit donc moins vite que celui du nickel et ceci s'explique par la présence du cation Na. Avec le fer, l'on peut en effet considérer qu'il se produit l'ensemble des réactions :

$ClO_4Na \rightarrow ClO_4^- + Na^+$; $3\ ClO_4^- + Fe^+ \rightarrow (ClO_4)_3Fe$; $2\ Na + 2\ H\ O \rightarrow 2\ NaOH + H_2^{\uparrow}$; $(ClO_4)Fe + 3\ NaOH \rightarrow 3\ ClO_4Na + Fe(OH)_3$ et l'hydroxyde de fer insoluble en milieu acétique précipité, permettant ainsi l'élimination de la soude. Par contre, l'hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$ est soluble dans l'acide acétique et la soude n'étant pas éliminée, elle nécessite une quantité plus grande de solvant acide. Lorsqu'on utilise $(ClO_4)_2Mg$ ou ClO_4H, on trouve des valeurs de K très voisines pour le fer et le nickel.

L'importance d'une quantité bien déterminée de solvant se retrouve également avec les bains à base de $PO_4^{\equiv}$ dont l'unique solvant peut être l'eau. Pour polir du cuivre, D. Amine [9] a trouvé comme composition optimum d'un bain contenant très peu d'ions Cu 733 cc de PO_4H_3 à 85 % et 267 cc d'eau distillée. En remplaçant H^+ par un cation plus hydraté, NH_4^+ par exemple, la composition optimum devient 875 cc de solution saturée de $PO_4(NH)$

pour 225 cc d'eau ; autrement dit, la quantité de solvant (eau) passe de 27,2 molécules-gramme par litre de bain avec PO_4H à 56,0 mol-gr/l avec $PO_4(NH_4)_3$.

Toutes ces mesures ont été faites sans agiter le bain. Ceci est facile à réaliser avec les anions ClO_4, plus difficiles avec les bains à base de PO_4 car le dégagement gazeux ou les oscillations d'impulsions qui peuvent se produire sont assimilables à une agitation et peuvent modifier le rôle du solvant et les conditions électriques. Nous ne discuterons pas les publications souvent contradictoires au sujet de la quantité d'eau entrant dans la composition optimum d'un bain PO_4H_3 de polissage électrolytique du cuivre ; ceci a déjà été traité dans la littérature [2] et pourrait s'expliquer par des perturbations dues à l'agitation. On rencontre des difficultés semblables lorsqu'on étudie les bains industriels qui fonctionnent entre 50 et 90° C avec une forte densité de courant [3] et [4] ; d'ailleurs, ces bains ne permettent en général pas de faire apparaître la structure du métal et notre définition des meilleures conditions de polissage se trouve en défaut ; le maximum de U/I lui-même est peu prononcé.

Il est partiellement possible de contourner cette difficulté en recherchant le maximum de l'impédance Z de la cellule électrolytique mesurée sans polarisation anodique [9, 11], ce qui permet de suivre l'évolution du bain. Nous avons appliqué cette méthode aux bains à base de PO_4 et CrO_3 mélangés en les utilisant à 80° C ; les compositions correspondant à $|Z|$ maximum sont respectivement 300 gr., 275 gr., 200 gr. de CrO_3 par litre de PO_4H_3 ($d = 1{,}61$) pour le fer, le nickel et l'aluminium. De même que pour les bains à base de ClO_4^-, le bain vieillit en tendant vers des compositions initiales moins concentrées en CrO_3.

L'étude des bains à base de (CN) ou de Cl utilisés pour le polissage du platine semble montrer une intervention importante du solvant ; l'évolution du maximum de $|Z|$ est difficile à suivre car dans ce cas le polissage est produit par le courant alternatif basse fréquence par suite d'un effet de valve et il entraîne de fortes variations d'impédance [12]. De même, le rôle de l'eau dans les bains de CNK pour le polissage de l'argent est délicat à étudier, car il se produit des oscillations périodiques liées à l'électrolyse de KOH [13], d'où décharge de OH qui est susceptible de former sur une anode de 1 cm² une couche monomoléculaire de AgOH pendant 1/100 de seconde. Lorsque la densité du courant croît, la décharge de CN^- doit permettre la formation de CNAg qui se dissout dans CNK et engendre ainsi des oscillations périodiques. Pour des densités de courant encore plus élevées, la couche de CNAg n'est plus dissoute, les oscillations cessent et U/I ainsi que $|Z|$ augmentent considérablement [14]. Si l'on choisit convenablement les dimensions des électrodes, il est possible, dans le domaine des oscillations, de détecter un maximum de $|Z|$ fonction de U et l'on constate que son module croit considérablement avec la quantité d'eau introduite dans le bain électrolytique. Enfin, l'eau intervient encore de façon nette lorsqu'on utilise le polissage dit « chimique », c'est-à-dire sans appliquer de polarisation, l'électrode étant soumise uniquement à la polarisation spontanée ; nous l'avons vérifié avec une solution acide sulfurique, acide phosphorique, acide nitrique pour le polissage de l'aluminium [5].

L'ensemble de ces résultats montre qu'il existe une relation bien définie entre la composition du bain et la quantité d'eau libre de la solution, mais cette relation semble indépendante de la quantité d'anions anhydres ($r_s < r_c$). Les résultats expérimentaux montrent cependant que lorsque le polissage s'effectue correctement, leur nombre ne peut être inférieur à un certain minimum, ce qui indiquerait que c'est leur présence et non leur nombre qui agit. Ainsi, avec les solutions du type ClO_4^-, et une superficie anodique de 2 cm² on ne peut mettre à nu la structure du métal lorsque le point représentatif se trouve au-dessous de la droite NR du diagramme ternaire, c'est-à-dire lorsque la teneur en ClO_4^- est inférieure à 4 % ; par contre, on ne connaît pas de limite supérieure à la teneur en ClO_4^- à condition évidemment qu'elle soit compatible avec la quantité nécessaire d'eau libre.

Afin d'expliquer pourquoi il existe toujours un rapport bien déterminé entre la quantité de solvant et celle d'eau libre, nous avons supposé [10] qu'autour de l'anode, il existe une couche anhydre, elle-même au sein d'un milieu aqueux susceptible d'assurer la dissolution et le transport des ions métalliques ; le rôle de l'autre solvant (acide acétique, alcool, etc.) serait de maintenir une quantité optimum d'eau libre. L'analyse chimique de la couche anodique, effectuée au cours du polissage du cuivre dans une solution de PO_4H_3 [15] semble confirmer cette hypothèse. De notre côté, nous en avons effectué une vérification en mesurant l'impédance $Z = R - j/C\omega$ de la cellule électrolytique. De façon générale, les solutions de composition variable présentent un maximum de leur résistance R et un minimum de leur capacité C lorsqu'elles deviennent presque anhydres. Nous l'avons vérifié par exemple sur un mélange acide perchlorique ($d = 1{,}61$)-anhydride acétique (pureté 98 %) car le maximum de R correspond à la teneur de 24 % en solution perchlorique, soit la composition $ClO_4H, 6\ CH_3CO_2H$; la teneur en acide perchlorique varie avec la nature

et la quantité des ions métalliques dissous, dans le même sens que le maximum de R et le minimum de C [10, 16]. La couche anhydre doit donc se traduire par un maximum de la résistance R et un minimum de la capacité C de la cellule électrolytique se produisant à la même tension que U/I maximum. Nous l'avons vérifié systématiquement pour les bains à base de ClO_4^- et également au cours du polissage du cuivre dans une solution aqueuse d'acide phosphorique contenant 27,2 molécules-gr. d'eau par litre, voir tableau I. Cependant, la stabilisation de U/I est plus rapide que celle de Z et ceci s'explique par une stabilisation de C plus rapide que celle de R. Cette remarque semble confirmer que les variations de C traduisent celles de la charge et sont instantanées tandis que celles de R traduisent celles de la résistance ohmique de la couche anhydre.

Tableau I

(Polissage du cuivre dans une solution aqueuse d'acide phosphorique)

	Début des oscil.				Maximum de $\frac{U}{I}$				Dégag. gazeux			
	U v	U/I Ω	C 10^{-6}F	R Ω	U v	U/I Ω	C 10^{-6}F	R Ω	U v	U/I Ω	C 10^{-6}F	R Ω
30 Hz	0,75	625	649	30	2,1	1100	98	80	2,5	280	728	44
1.000 Hz ..	0,75	682	32	28	2,1	910	8,7	50	2,5	280	114	31,0
15.000 Hz .	0,80	380	4,7	16,6	2,1	1170	1,4	25	2,5	280	3,4	22,5

Tous ces résultats restent vrais dans un très large domaine de fréquences (tableau 1). Cette étude, apparentée à la spectroscopie électrique, permet de déceler la couche anhydre quelle que soit sa durée de vie car il est toujours possible de choisir un domaine de fréquences où la durée de sa disparition est suffisamment courte pour que la mesure de Z puisse se faire sans perturbation pendant qu'elle existe. On peut ainsi détecter R maximum et C minimum, même lorsque U/I ne présente pas de maximum par suite de perturbations d'origine chimique comme par exemple la formation de CNAg sur l'anode en argent dans un bain de cyanure de potassium.

Cette diminution de C accompagnée de l'accroissement de R lorsqu'apparaît la couche anhydre entraîne pour la caractéristique du module Z en fonction de la fréquence un maximum analogue à celui trouvé au cours du polissage du nickel dans un bain acide perchlorique-anhydride acétique (fig. 2) ; nous avons retrouvé ce maximum à des fréquences très variées en effectuant l'étude de différents électrolytes dont la teneur en eau joue un rôle important : bains phosphorique-chromique, bains de polissage chimique de l'aluminium, bains d'acide chlorhydrique pour le polissage du platine en courant alternatif, [12] et [16]. Cependant, ce maximum de |Z| peut se produire même si certaines conditions de polissage ne sont pas remplies, par exemple si la quantité d'ions métalliques dissous n'est pas suffisante ou si la température est trop basse, à condition toutefois que l'électrode soit entourée d'une couche anhydre.

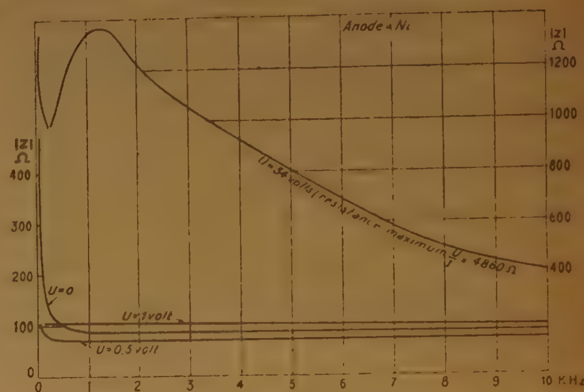


Fig. 2.

La création d'une couche anhydre semble donc nécessaire au phénomène de polissage électrolytique, mais elle ne constitue pas une condition suffisante. La théorie du polissage électrolytique, appuyée sur le mécanisme des phénomènes aux électrodes au cours de l'électrolyse en général [7] permet de prévoir l'ensemble des conditions de polissage et doit expliquer en particulier le rôle de l'anion et la relation étroite qui existe entre la teneur en eau et celle de l'autre solvant.

BIBLIOGRAPHIE

(1) C. L. Faust. — *Rec. Amer. Electr. Soc.*, 31, 1944, p. 807.
(2) V. Leiner. — *Polissage et dissolution électrolytique des métaux*, 244 pp., 1947.
(3) P. Jacquet. — *Le polissage électrolytique des surfaces métalliques et ses applications*, 360 pp., 1948.
(4) S. Wernick. — *Electrolytic polishing and bringht ploting of metals*, 224 pp., 1951.
(5) J. Herenguel et R. Segond. — *Rev. de Métal.*, 48, 1951, p. 3.
(6) E. Darmois. — *Leçons sur la conductibilité des électrolytes*, 145 pp., 1929.
(7) H. Sutra. — *Thèse*, Paris, 1946 ; *J. de Chimie phys.*, nov.-déc. 1946.
(8) I. Epelboin et C. Chalin. — *C. R.*, 226, 1948, p. 324.
(9) D. Amine. — *Thèse*, Paris, 1951.
(10) E. Darmois, I. Epelboin et D. Amine. — *C. R.*, 230, 1950, p. 386 et 231, p. 1222.
(11) I. Epelboin. — *J. de Chimie phys.*, 1952, 49, C 214.
(12) I. Epelboin. — *C. R.*, 1952, 234, p. 950.
(13) E. Darmois et S. Dolinski. — *C. R.*, 1949, 228, p. 389.
(14) C. Chalin. — *C. R.*, 1951, 233, p. 362.
(15) D. Laforgue. — *C. R.*, 1951, 233, p. 547.
(16) E. Portier. — Diplôme d'Etudes supérieures, 1952.
(17) E. Darmois. — *J. de Chim. phys.*, 1952, 49, C 151.

DISCUSSION

M. Darmois. — L'enregistrement de la courbe $i = f(t)$ pour le phénomène des oscillations sur l'argent dans KCN montre une augmentation très rapide de i suivie d'une décroissance lente. Nous avons expliqué précisément ces variations (Darmois et Dolinski) par la formation d'une couche monomoléculaire de AgOH suivie de la dissolution dans KCN.

M. Audubert. — Je voudrais simplement indiquer que l'on peut vérifier l'existence du mécanisme du passage direct du métal en solution au moyen des courbes de surtension anodique. En effet, suivant que la dissolution du métal se fait soit directement soit par réaction secondaire, on obtient des relations différentes et l'expérience permet de départager.

M. Epelboin. — Le rapport présenté étant consacré au rôle du solvant, je n'ai pas abordé ici l'étude du mécanisme du passage direct du métal en solution, discuté il y a un an à la réunion annuelle de la société de chimie physique [Phénomènes aux électrodes (17) et (11)]. Comme M. Audubert nous attachons une grande importance aux courbes de surtension anodique et c'est pour cela que nous les relevons sur de très faibles superficies anodiques et à l'aide de tubes cathodiques pour éviter l'influence de la constante de temps (8). Je sais qu'au laboratoire de M. Audubert, Mme Laforgue ( ) a bien pris de telles précautions dans l'étude du polissage du cuivre dans les solutions aqueuses à base de PO_4H_3 Mais il me semble que pour déceler l'existence d'un passage direct du métal en solution, ce cas est plus compliqué que celui des solutions à base de ClO_4^- (apparition des oscillations tant au début qu'à l'extrémité du palier de la caractéristique I-U, voir tableau I). D'autre part, pour l'étude d'un passage indirect du métal en solution, le cas du brillantage de l'argent dans une solution de CNK est plus simple car l'effet de brillantage est alors lié essentiellement à la présence d'oscillations.

Les deux méthodes de spectroscopie électrique que j'ai rappelées hier au cours de la discussion du rapport de M. Audubert permettent de vérifier l'existence du passage direct du métal en solution. En effet, la présence d'une couche anhydre et donc la possibilité d'un passage direct du métal en solution se traduit sous l'impédance $Z = R - s/c\omega$ par un maximum de R et un minimum de C. Comme par suite de l'effet de conductivité, on a $\frac{\partial R}{\partial \omega} < 0$ et $\frac{\partial c}{\partial \omega} < 0$, la caractéristique de $/Z/$ en fonction de la fréquence présente alors toujours un maximum analogue à celui de la figure 2. Ce maximum est lié au passage direct du métal en solution et non pas à des oscillations qui sont caractéristiques d'un passage indirect du métal. On vérifie qu'il n'y a pas d'oscillations à fréquences préférentielles en enregistrant sur un tube cathodique les fluctuations du courant au cours du polissage dans une solution à base de ClO_4^-.

Dans le cas du brillantage de l'argent dans une solution de CNK, cette dernière méthode prouve, par contre, l'existence d'impulsions comme celles figurées sur l'enregistrement ci-contre (fig. 3). Les mesures de Z entre deux impulsions montrent un maximum de R et un minimum de C et on peut se demander si entre deux impulsions, il ne se produit pas un passage direct des ions Ag^+ par suite de l'adsorption d'anions CN^-. Le passage direct du métal en solution ne pourrait alors plus se vérifier par des caractéristiques statiques de la surtension anodique, car dépassé le domaine des oscillations, on a $\frac{\partial V/I}{\partial \omega}$ et $\frac{\partial R}{\partial \omega} > 0$.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'EMPOISONNEMENT DES ÉLECTRODES A HYDROGÈNE

par M. BONNEMAY

RÉSUMÉ

Etude expérimentale de l'empoisonnement d'une électrode à hydrogène par le chlore électrolytique. L'intervention de la surtension d'empoisonnement sur le degré d'empoisonnement, met en évidence le rôle joué dans le mécanisme du phénomène, par le champ électrique qui règne au voisinage de l'électrode au cours de l'empoisonnement.

Introduction.

Les électrodes de platine platiné, utilisées comme électrodes à hydrogène, s'empoisonnent par le chlore. Cependant, le chlore ne constitue pas un poison aussi violent que, par exemple, l'arsenic ou le mercure qui même à très faible dose modifient considérablement le potentiel de l'électrode à l'équilibre ; de telle sorte qu'il est relativement facile d'étudier un empoisonnement progressif de l'électrode de platine platiné en provoquant, par électrolyse, la fixation de quantités croissantes de chlore.

La perturbation causée par cette fixation est d'ailleurs beaucoup plus nette, si au lieu de considérer, comme critère d'empoisonnement, la variation du potentiel d'équilibre de l'électrode, on utilise le déplacement de la courbe de surtension de l'hydrogène sur l'électrode empoisonnée par rapport à la courbe correspondant à l'électrode nette (*).

Il est donc nécessaire de définir aussi précisément que possible :

1) les conditions exactes d'empoisonnement de l'électrode ;

2) la manière dont on repérera les modifications apportées aux courbes de surtension par la fixation de chlore.

(*) Surtension de l'hydrogène et l'électrode de platine platiné. Bonnemay et Buno, *J. Chim. Phys.*, tome 46, 1949, nos 9, 10, 455, 458.

En ce qui concerne le premier point :

La fixation de chlore a été réalisée par électrolyse anodique dans une solution d'acide chlorhydrique concentrée de telle manière que le seul ion déchargé soit l'ion chlore.

Les conditions d'empoisonnement ont été définies par les facteurs suivants :

— Concentration de la solution d'HCl.
— Température d'empoisonnement.
— Intensité d'empoisonnement J.
— Potentiel anodique d'empoisonnement (repéré par rapport à l'électrode à calomel saturée).
— Durée d'empoisonnement.

Les électrodes de platine platiné ont toujours été fabriquées de la même manière. Elles ont la forme d'une plaque de 8 cm² de section, et sont platinées à 20° dans une solution contenant :

Acide chloro platinique.
Acétate de plomb.

Sous une tension de 2 volts pour un courant de 100 milliampères.

En ce qui concerne le second point, le déplacement de la courbe de surtension d'une électrode empoisonnée par rapport à l'électrode nette peut se repérer de deux manières d'ailleurs non indépendantes :

a) par les surtensions correspondant à une même intensité pour les deux électrodes ;

b) par la variation de l'intensité correspondant à une même surtension.

Ces deux modes de comparaison ont été employés car ils offrent tous deux des avantages, mais étant donné qu'ils se déduisent l'un de l'autre et pour ne pas allonger cet exposé, nous ne rendrons compte ici que du second.

PARTIE EXPÉRIMENTALE ET RÉSULTATS

Le montage expérimental est classique et a déjà été décrit dans de nombreuses publications, les f.e.m. sont mesurées par la méthode d'opposition à 10^{-3} volts près. Il n'y a pas lieu dans le cas présent d'utiliser un système électrométrique, les électrodes

à l'équilibre, même fortement empoisonnées restant assez voisines de la réversibilité pour qu'un faible débit ne modifie pas sensiblement leur potentiel ; d'autre part, quand on les étudie pendant l'électrolyse, le courant de mesure reste négligeable devant le courant d'électrolyse.

Les courbes de surtension d'hydrogène sont tracées à la cathode, dans des solutions d'HCl N, sous hydrogène. Toutes les mesures sont faites en thermostat à 1/2 degré près.

Allure générale des courbes intensité/surtension.

L'allure générale de ces courbes, obtenues en partant en abscisses le log du courant : log I et, en ordonnées, la différence $v_i - v_0$ du potentiel cathodique correspondant au courant I et de celui qui caractérise un courant nul, est la même que celle qui caractérise les courbes nettes, à cela près qu'elles se trouvent déplacées vers les fortes surtensions (fig. 1).

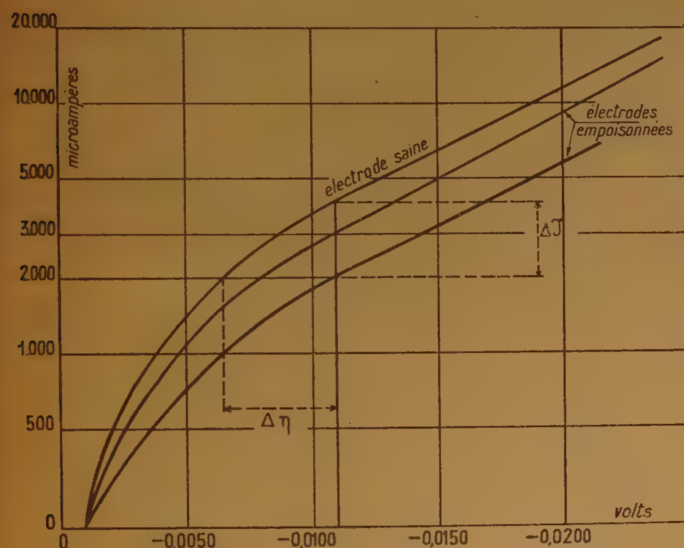


Fig. 1.

A une partie fortement incurvée vers l'axe des surtensions, fait suite une portion sensiblement rectiligne qui se continue pour des intensités très élevées.

Les résultats qui sont donnés ici ne comportent pas de correction de diffusion ce phénomène étant à peu près négligeable dans le cas qui nous intéresse. Il se manifeste en effet généralement par une inflexion de la partie rectiligne vers l'axe des surtensions pour des densités de courant suffisantes, inflexion qui n'a jamais été décelée dans nos expériences.

Les courbes de surtensions se révèlent indépendantes de la température : aussi bien de la température à laquelle elles ont été tracées que de celle à laquelle l'électrode a été empoisonnée.

Variation, à surtension constante, de l'intensité débitée par une électrode, en fonction de la durée d'empoisonnement.

L'intersection des courbes de surtension par une parallèle à l'axe des intensités, donne les nombres nécessaires à cette étude.

On constate que, pour des empoisonnements réalisés toujours dans les mêmes conditions électriques, les intensités débitées par une électrode de platine platinée fonctionnant en cathode dans une solution d'HCl N, sous courant d'hydrogène, et correspondant à la même surtension cathodique, décroissent quand la durée d'empoisonnement augmente. La décroissance est d'abord très rapide, pour des faibles durées d'empoisonnement puis elle s'atténue et au bout d'un certain temps, le phénomène devient indépendant du temps d'empoisonnement.

La courbe $I = f(t)$ présente un palier horizontal ; l'électrode semble saturée de chlore et n'en fixe plus quelle que soit la quantité qui se forme (fig. 2).

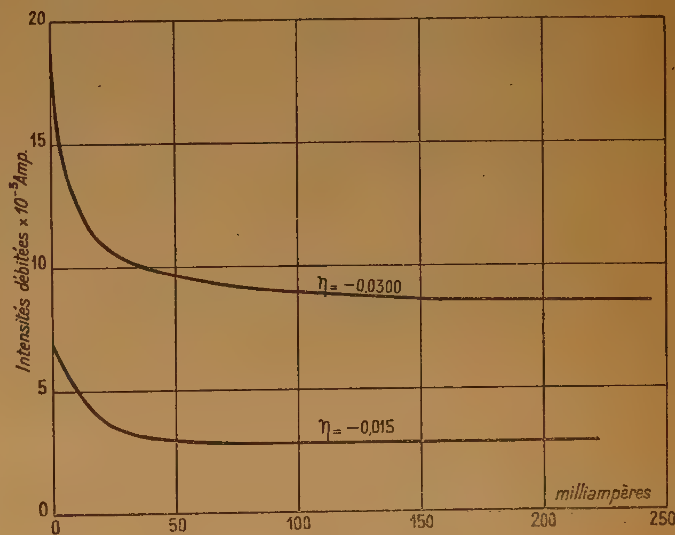


Fig. 2.

On peut caractériser ce phénomène par la grandeur $I - I_\infty$, différence entre l'intensité qui correspond à une électrode nette et à celle qui se rapporte au palier. On constate alors que $I - I_\infty$ est d'autant

plus grand que la surtension à laquelle I est mesurée est plus élevée d'une part et que l'intensité d'empoisonnement J est plus forte d'autre part.

Variation en fonction de l'intensité J d'empoisonnement.

Si l'on considère un faisceau de courbes de surtension tracées à durée d'empoisonnement constante, mais à intensité J variable, l'intersection de ce faisceau de courbe par une droite parallèle à l'axe de I donne les nombres nécessaires et l'étude envisagée.

On constate alors que :

Comme dans le cas précédent, la grandeur I décroît d'abord rapidement puis tend vers une valeur constante à partir d'une certaine valeur de J. Au palier $(I - I_\infty)$ est d'autant plus élevée qu'il est observé à une surtension plus importante (fig. 3).

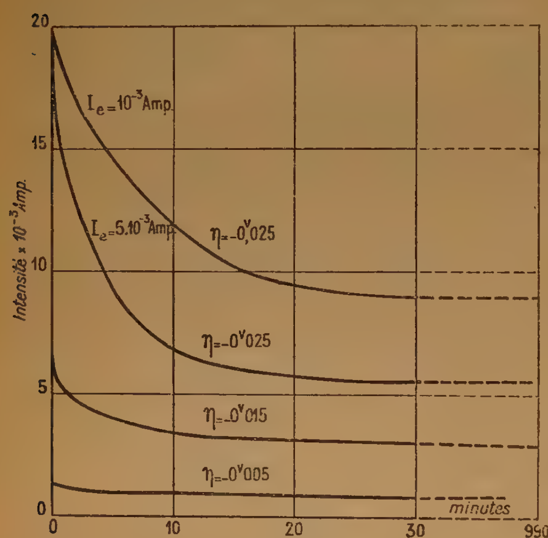


Fig. 3.

Variation en fonction de la quantité d'électricité débitée en cours d'empoisonnement.

Si l'on compare les valeurs de I en les classant non plus par rapport à J, ou à la durée d'empoisonnement, mais par rapport à la quantité d'électricité consommée on constate qu'une même quantité d'électricité ne produit pas le même empoisonnement, et que la perturbation causée pour une même quantité d'électricité est d'autant plus forte que l'intensité d'empoisonnement J est elle-même plus grande.

Ce résultat peut d'ailleurs s'exprimer sous une autre forme si l'on remarque que l'intensité d'empoisonnement J est liée par une relation mathématique au potentiel anodique d'empoisonnement et que cette relation est une fonction croissante. On peut dire alors que par une même quantité d'électricité consommée au cours de l'empoisonnement, la perturbation est d'autant plus forte que le potentiel d'empoisonnement est lui-même plus fort. De telle sorte que l'on ne peut décider si l'on se trouve en présence d'un phénomène dû à la vitesse de dégagement des ions chlore, ou au contraire d'un effet purement électrique lié au potentiel de l'électrode, c'est-à-dire, en définitive au champ qui règne au voisinage de l'électrode en cours d'empoisonnement. Pour départager les deux possibilités, il faut faire des expériences à surtension constante, mais à intensités différentes. Cela est possible en utilisant des solutions d'empoisonnement différentes.

Si, en effet, on trace pour différentes solutions concentrées d'HCl ; par exemple, HCl N et HCl 2 N, la courbe reliant l'intensité d'empoisonnement J à la surtension d'empoisonnement, on obtient des courbes en S qui présentent l'aspect indiqué à la figure 4.

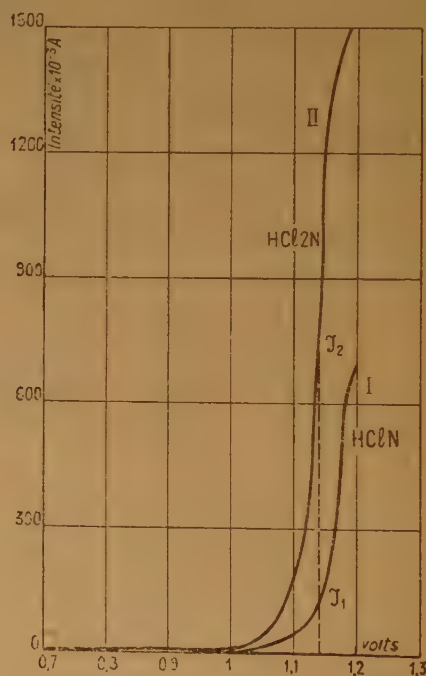


Fig. 4.

Supposons alors qu'on effectue l'empoisonnement d'une électrode dans une solution d'HCl normal sous

l'intensité I_1, et le potentiel anodique v_1, pendant le temps t_1.

La quantité d'électricité dépensée sera $I_1 \times t_1$. On pourra alors réaliser dans la solution HCl 2 N un empoisonnement à même potentiel anodique et à même quantité d'électricité en prenant I_2 comme intensité d'empoisonnement et t_2 tel que : $I_1 \times t_1 = I_2 \times t_2$ comme durée de l'opération.

Les expériences réalisées dans ces conditions montrent alors que les courbes de surtension cathodiques obtenues sont les mêmes, c'est-à-dire que l'état d'empoisonnement de l'électrode est identique dans les deux cas (fig. 5 et 6.).

Si, d'autre part, on remarque que l'étude de l'empoisonnement en fonction de la quantité d'électricité consommée révèle l'existence d'une quantité d'électricité critique Q_e à partir de laquelle l'électrode est saturée et que le produit de la quantité d'électricité pour le potentiel anodique est homogène à un travail, on voit qu'il est possible de définir un travail minimum de saturation qui caractérise une électrode donnée.

C'est le travail minimum qu'il faut fournir pour saturer l'électrode à un potentiel d'empoisonnement donné.

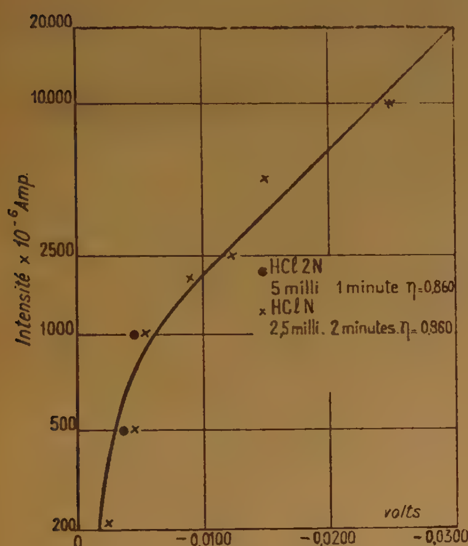


Fig. 5.

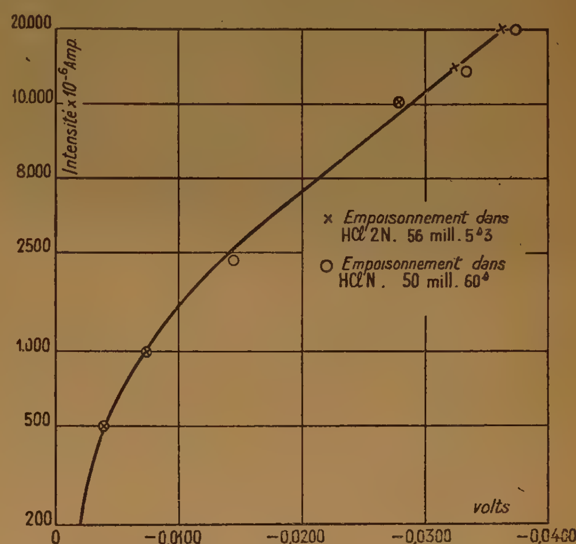


Fig. 6.

On peut donc énoncer la loi suivante :

La même quantité d'électricité consommée sous le même potentiel anodique au cours de l'empoisonnement anodique par le chlore d'une électrode de platine platiné dans une solution d'HCl, produit le même état d'empoisonnement de l'électrode, quelles que soient les intensités et les durées d'empoisonnement, ainsi que les concentrations de la solution d'empoisonnement.

Si l'on admet que le rendement faradique de la décharge du chlore est dans les conditions d'empoisonnement égal à l'unité, on peut énoncer cette loi :

La même quantité de chlore formée anodiquement sous la même polarisation anodique produit le même état d'empoisonnement.

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES

Le mécanisme de la décharge de l'hydrogène sur le platine platiné est complexe.

Ainsi qu'il a été montré dans un travail antérieur, en collaboration avec R. AUDUBERT (**), il est nécessaire, pour rendre compte de la courbe de surtension d'admettre l'intervention simultanée de deux processus.



$$\tfrac{1}{2}\,H_2 \leftrightarrows H_{ads} \leftrightarrows H^+ \quad \text{avec adsorption} \qquad (1)$$

et :



$$\tfrac{1}{2}\,H_2 \leftrightarrows H \leftrightarrows H^+ \quad \text{sans adsorption} \qquad (2)$$

(**) Surtension et adsorption. R. AUDUBERT et M. BONNEMAY, *J. Chim. Phys.*

Le processus 1 étant impuissant à enrendre seul compte.

Si l'on admet, comme cela paraît probable, que l'empoisonnement de l'électrode par le chlore est le résultat de l'adsorption du chlore sur le platine, on voit que cela se traduira par une diminution du nombre des centres d'adsorption sur lesquels l'hydrogène peut se décharger suivant le processus (1).

D'autre part, les courbes de surtension des électrodes empoisonnées étant réversibles, on doit conclure que l'hydrogène ne peut déplacer d'une manière sensible le chlore du platine.

On peut donc penser que la variation d'intensité à polarisation constante entre une électrode nette et une électrode empoisonnée traduit la diminution de la contribution du processus (1) dans le phénomène global de décharge. En d'autres termes si l'intensité totale s'écrit :

$$I = I_1 + I_2$$

les indices se référant aux réaction de décharges signalées plus haut, seul I_1 devrait être affecté par la fixation de chlore sur l'électrode (les ions chlore se fixant sur les centres d'adsorptions pouvant être utilisés par l'hydrogène). La saturation étant atteinte quand $I_1 = 0$, c'est-à-dire $I = I_2$.

Cependant, cette manière de voir se heurte à une difficulté :

Dans le travail déjà signalé (**), il a été montré que le processus 2 subsistait *seul* à forte densité de courant il en résulte que l'écart entre les courbes de surtension des électrodes nettes et empoisonnées devrait diminuer à partir d'une certaine valeur de la densité de courant et tendre vers zéro. Ce qui n'a pas été observé dans nos expériences.

On peut toutefois penser que le domaine de densité de courant exploré a été trop restreint.

En ce qui concerne le mécanisme de fixation du chlore sur le platine, l'intervention de la valeur du champ électrique sur la saturation de l'électrode semble suggérer que le chlore se fixe à l'état ionique te reste fixé après neutralisation. Une partie de l'énergie de fixation étant fournie par le champ qui règne au voisinage de l'électrode.

TABLE DES MATIÈRES

TOME 49. — 1952

Allirot (R.) et Orsini (L.). — Sur la structure des caoutchoucs chlorés 422
Ambard (L.). — Voir *Trautmann (Mlle S.)* 220
Amelinckx (S.). — Observations concernant la croissance hélicoïdale de cristaux de carbure de silicium 411
Andrussow (L.). — Conductibilité thermique, viscosité et diffusion en phase gazeuse. VII. Hydrogène, deutérium, hélium, néon et leurs mélanges 599
Antonoff (G.), Urmanczy (A.) et Yakimac (A.). — Discontinuités des propriétés de la matière en fonction de la température. 82
Audubert (R.). — Phénomènes de surtension .... C 45
Audubert (R.). — Surtension et mécanisme de l'électrolyse des systèmes d'oxydo-réduction .... C 106
Audubert (R.). — Etude de la thermolyse de l'azoture d'argent 275
Audubert (R.). — Théorie de la surtension et mécanisme de la corrosion. — Coll. Electrol. .... C 97
Aunis (G.). — Mesure de tensions de vapeur partielles des mélanges NO_3H-H_2O à 20° C et vérification de l'équation de Margules-Duhem. II. Vérification de l'équation de Margules-Duhem pour les mélanges NO_3H H_2O à 20° C 103
Barret (P.). — Effets mécaniques superficiels en électrolyse par étincelles .... C 194
Barret (P.). — La pulvérisation des solutions électrolytiques par l'étincelle anodique. — Coll. Electrol. .... C 57
Barriol (J.) et Régnier (J.). — Polarisation atomique et moment de la liaison C H 213
Baudet (Mme J.). — Voir *Berthier (G.)* 641
Beck (W. H.) et Wynne-Jones (W. F. K.). — The hydrogen electrode function of glass membranes .... C 97
Bedos (R.). — Quelques propriétés électriques de l'argent colloïdal industriel 93
Belliot (C.). — Voir *Desseigne (G.)* 46
Benoit (H.). — Etude du temps de relaxation de l'effet Kerr en courant alternatif 517
Bergmann (E. D.) et Fisher (E.). — Structure électronique de la méthyl-2 et de la méthyl-3 fluorénone 140
Bergmann (E. D.), Hoarau (J.), Pacault (A.), Pullman (Mme A.) et Pullman (B.). — Recherches expérimentales et théoriques sur l'anisotropie diamagnétique des composés aromatiques non-benzénoïdes et des systèmes quinoniques... 474
Bergmann (E. D.) et Pinchas (S.). — Influences structurelles sur la fréquence infra-rouge du carbonyle 538
Bergmann (E. D.). — Voir *Pullman (B.)* 24
Bernanose (A.). — Sur quelques caractéristiques de la réaction chimi-luminescente du 3-aminophtalhydrazide avec l'hypochlorite de sodium 442
Bernard (R.), Pernoux (E.) et Teichner (S.). — Application du microscope électronique à la mesure des surfaces spécifiques. Détermination de l'efficacité d'un broyage 147
Berthier (G.), Pullman (B.) et Pontis (Mlle J.). — Recherches théoriques sur les constantes de force et les fréquences de vibration du groupement carbonyle dans les molécules organiques conjuguées 367
Berthier (G.). — Problèmes théoriques liés à la détermination des coefficients d'autodiffusion dans les solides par la méthode des échanges isotopiques hétérogènes 528
Berthier (G.), Pullman (B.) et Baudet (Mme J.). — Recherches théoriques sur les benzoheptalènes 641
Berthier (G.). — Voir *Pullmann (B.)* 20
Bockris (J. O'M.) et Watson (R. G. H.). — The mechanism of hydrogen evolution at a mercury cathode in alkalin solution C 70
Bockris (J O'M.). — Variation des vitesses de réaction à l'électrode avec le solvant. — Coll. Electrol. .... C 41
Bonnemay (M.). — Contribution à l'étude de l'empoisonnement des électrodes à hydrogène. — Coll. Electrol. .... C 142
Bonnemay (M.). — Sur l'effet de température des demi-éléments .... C 199
Bourgoin (D.) et Joly (M.). — La transformation sol-gel de la gélatine. Etude par la biréfringence d'écoulement 427
Boyer (A.), Niclause (M.) et Letort (M.). — Cinétique de pyrolyse des aldéhydes aliphatiques en phase gazeuse. I. Induction par le peroxyde de di-butyl tertiaire de la pyrolyse de l'aldéhyde entre 420 et 485° K 337
Boyer (A.), Niclause (M.) et Letort (M.). — Cinétique de pyrolyse des aldéhydes aliphatiques en phase gazeuse. II. Sensibilisation par le diacétyle de la pyrolyse de l'acétaldéhyde entre 680 et 760° K 345
Boyer (A.) et Niclause (M.). — Cinétique de pyrolyse des aldéhydes aliphatiques en phase gazeuse. III. Pyrolyse du propionaldéhyde entre 690 et 770° K. Sa sensibilisation par le diacétyle 354
Busso (R. H.) et Lautout (M.). — Photogenèse ultra-violette de la silice fondue soumise au bombardement des particules du polonium 513
Capron (P. C.) et Crèvecœur (E.). — Différence dans la rétention des isomères nucléaires du ^{80}Br à la suite de la capture radiative des neutrons thermiques et de résonance 29
Chalvet (O.) et Daudel (R.). — Etude théorique de la structure de la molécule N_2O_4 77
Chalvet (O.), Daudel (R.), Roux (M.), Sandorfy (C.) et Vroelant (C.). — Une nouvelle méthode de calcul des fonctions d'onde moléculaires. L'interaction de configuration. I. Les règles pratiques du calcul des éléments de matrices 262
Chalvet (O.) et Daudel (R.). — Une nouvelle méthode de calcul des fonctions d'onde moléculaires. L'interaction de configuration. III. Ethylène, allyle, butadiène et leurs ions 629
Chédin (J.). — Essai d'une description quantitative des mélanges d'acide nitrique et d'eau. Hydrates. Equations d'équilibre. Ionisation 109
Coche (A.), Danon (J.) et El Guébély (M.). — Dépôts cathodiques monoatomiques de bismuth sur le platine et l'or 363
Coche (A.). — Etude des dépôts électrolytiques en solution très diluée .... C 110

Collet (L. H.). — I. Nouvelles recherches sur l'osmose électrique. — Coll. Electrol. .... C 65
Collet (L. H.). — II. Sur les variations de concentration aux électrodes dans l'électrolyse : inversion du phénomène d'Hittorf. — Coll. Electrol. .... C 69
Combe (A.). — Voir *Niclause (M.)* 605
Cottin (M.). — Voir *Vermeil (Mme C.)* 437
Couture-Mathieu (Mme L.) et Mathieu (J. P.). — Spectres de vibration de sels d'ammonium cristallisés 226
Craig (D. P.). — Hydrocarbures aromatiques et pseudo-aromatiques 143
Crèvecœur (E.). — Voir *Capron (P. C.)* 29
Danon (J.) et Haïssinsky (M.). — Dépôts électrolytiques en solutions très diluées et hétérogénéité de la surface des électrodes .... C 123
Danon (J.). — Voir *Coche (A.)* 363
Darmois (E.). — Phénomènes aux électrodes dans l'électrolyse .... C 151
Daudel (P.). — Voir *May (S.)* 64
Daudel (R.), Laforgue (A.) et Vroelant (C.). — Une nouvelle méthode de calcul des fonctions d'onde moléculaire. L'interaction de configuration. II. Les grandeurs monoélectroniques. Densités électroniques. Moments polaires et moments de transition. Charges et indices de liaison 546
Daudel (R.). — Voir *Chalvet (O.)* 77-262-629
Desseigne (G.) et Belliot (C.). — Etude de l'ébullition à pression atmosphérique des mélanges binaires nitrométhane-alcool méthylique 46
Dodero (M.). — Sur la corrosion cathodique du fer et la formation anodique de ferrite cristallisé par électrolyse de la soude fondue .... C 210
Duclaux (J.). — Théorie des gaz réels. XIII. Courbe de condensation et données critiques 523
Duval (X.) et Niclause (M.). — Coefficients d'accommodation de molécules complexes sur des métaux 51
El Guébély (M.). — Voir *Coche (A.)* 363
Epelboin (I.). — Sur la teneur en eau des solutions de polissage électrolytique. — Coll. Electrol. .... C 137
Epelboin (I.). — Sur une étude expérimentale du polissage électrolytique .... C 214
Evans (M. G.) et Hush (N. S.). — Ionogenic reactions involving bond breaking at electrodes .... C 159
Féderlin (P.). — Voir *Kirrmann (A.)* .... C 154
Feitknecht (W.) et Gaumann (A.). — Sur la passivation du plomb dans l'acide sulfurique et les processus intervenant dans dans la plaque positive de l'accumulateur au plomb .... C 135
Filitti-Wurmser (Mme S.), Jacquot-Armand (Y.) et Wurmser (R.). — Sur l'agglutinogène B et les isoagglutinines β(A,O) et β(OO) 551
Finkelstein (M. A.). — Transferts d'énergie dans l'azote actif. I. Transferts avec le mercure 185
Finkelstein (M. A.). — Transferts d'énergie dans l'azote actif. II. Transferts avec le cadmium, le zinc, le sodium, le potassium et l'antimoine 196
Fisher (E.). — Voir *Bergmann (E. D.)* 140
Fisher (E.). — Voir *Pullman (B.)* 24
Forrer (R.). — Sur le diamètre atomique effectif et les diverses espèces de distances atomiques dans les réseaux cristallins des éléments 504
Fournier (Mme M.). — Cinétique des réactions primaires en électrolyse, étudiée à l'oscillographe cathodique par la méthode polarographique .... C 183
Gaumann (A.). — Voir *Feitknecht (W.)* .... C 135
Ghosh (J. C.), Sastri (M. V. C.) et Kamath (G. S.). — Adsorption de l'H et de l'oxyde de carbone par un nouveau catalyseur en vue de la synthèse du méthanol 500
Gibert (R.). — Essai de théorie de l'excitabilité cellulaire. Influx nerveux. Automatismes 448
Gilbert (J.). — Sur la mesure des vitesses d'électrophorèse. — Coll. Electrol. .... C 123
Grenon (M.) et Viallard (R.). — Méthode pour la détermination du tritium 623
Guastalla (J.). — Contribution à l'étude du mouillage. I. Introduction à l'étude tensiométrique du mouillage (liquides purs) 250
Guéron (J.). — Voir *Mayer (G.)* 204
Guinand (Mlle S.) et Tonnelat (J.). — Sur l'étude expérimentale des solutions macromoléculaires par la diffusion de la lumière 481
Haïssinsky (M.) et Pucheault (J.). — Réactions radiochimiques dans les réacteurs nucléaires. II. Influence des électrolytes sur la formation et la décomposition de l'eau oxygénée 294
Haïssinsky (M.) et Quesney (M.). — Préparation anodique et potentiel électrochimique du « peroxyde de nickel » 302
Haïssinsky (M.). — Transfert électronique et transfert de solvant dans les solutions aqueuses de chrome bi- et trivalent (séparation des deux espèces ioniques par échange ionique). — Coll. Electrol. .... C 133
Haïssinsky (M.). — Voir *Danon (J.)* .... C 123
Haïssinsky (M.). — Voir *Pucheault (J.)* 286
Haïssinsky (M.). — Voir *Vermeil (Mme C.)* 437
Hillson (P. J.). — L'adsorption et la surtension de l'hydrogène .... C 88
Hirshberg (Y.). — Voir *Pullman (B.)* 24
Hoarau (J.). — Voir *Bergmann (E. D.)* 474
Hoarau (J.). — Voir *Pacault (A.)* 470
Hush (N. S.). — Voir *Evans (M. G.)* .... C 159
Jacquot-Armand (Y.). — Voir *Filitti-Wurmser (S.)* 551
Jolibois (P.). — Représentation graphique des phénomènes d'électrolyse aqueuse. — Coll. Electrol. .... C 47
Jolibois (P.). — Sur quelques exemples de perturbations apportées dans l'électrolyse par l'influence de facteurs supplémentaires. — Coll. Electrol. .... C 106
Joly (M.). — Voir *Bourgoin (D.)* 427
Joussot-Dubien (J.). — Voir *Pacault (A.)* 472
Kamath (G. S.). — Voir *Ghosh (J. C.)* 500

Kirrmann (A.), Saito (E.) et Féderlin (P.). — Polarographie systématique des halogénures aliphatiques .... C 154
Klevens (H. B.) et Zimring (L. J.). — Spectres d'absorption et pouvoir directeur des substituants dans les benzènes fluorés 377
Klevens (H. B.). — Les poids micellaires et les propriétés d'association des agents superficiellement actifs en C_2 615
Kortum (G.). — Comportement électrolytique et diélectrique de l'iode dans les solvants organiques. — Coll. Electrol... C 127
Laforgue (A.). — Voir *Daudel (R.)* 546
Laudy (Mme M.). — Voir *Vandoni (R.)* 99
Lautout (M.). — Voir *Busso (R. H.)* 513
Lazard (B.), Nief (G.) et Roth (E.). — Variations de l'abondance du soufre 34 60
Lefort (M.). — Voir *Pucheault (J.)* 286
Lenormant (H.). — Sur le spectre I. R. et la structure des acides aminés à l'état sec et en solution aqueuse 635
Letort (M.). — Voir *Boyer (A.)* 337-345
Letort (M.). — Voir *Niclause (M.)* 605
Lévêque (P.). — Une nouvelle électrode polarographique 269
Lewartowicz (E.). — Etude théorique de la surtension dans les systèmes d'oxydo-réduction 558
Lewartowicz (E.). — Etude expérimentale de la surtension dans quelques systèmes d'oxydo-réduction 564
Lewartowicz (E.). — Interprétation des mesures de la surtension dans les systèmes d'oxydo-réduction 573
Lochet (R.). — Voir *Rousset (A.)* .... C 49
Lumbroso (H.) et Marschalk (C.). — I. Etude de la mésomérie des thiols et des sulfures aromatiques 385
Lumbroso (H.). — II. Sur les facteurs déterminant la grandeur de la conjugaison entre le soufre et les cycles aromatiques 394
Maronny (G.) et Valensi (G.). — Confrontation expérimentale du pH standard aux pH référés au chlorure de potassium, thermodynamiquement définissables. — Coll. Electrol. .... C 91
Marschalk (C.). — Voir *Lumbroso (H.)* 385
Mathieu (J. P.). — Voir *Couture-Mathieu (Mme L.)* 226
May (S.), Daudel (P.), Schottey (J.), Sarraf (M.) et Vobaure (A.). — Echange d'iode entre iodure d'allyle et iodure de sodium 64
May (P.). — Méthode de calcul de la perturbation du fond spectral dans des cas complexes. Cas des acides gras polyéniques 464
Mayer (G.) et Guéron (J.). — Cinétique de la décoloration de verres colorés par irradiation dans la pile de CHATILLON 204
Mazur (P.). — Effets électrocinétiques et thermodynamiques des phénomènes irréversibles. — Coll. Electrol. .... C 130
Munster (A.). — Sur une généralisation des théories statistiques des solutions de hauts polymères (+) (++) 128
Nguyen Quang Trinh et Valéro (Mlle S.). — Etude de la solubilité de quelques hauts polymères vinyliques 331
Niclause (M.). — Mécanisme d'oxydation thermique lente des substances organiques en phase gazeuse 157
Niclause (M.), Combe (A.) et Letort (M.). — Concurrence entre plusieurs mécanismes ayant un porteur de chaînes commun. L'exemple de la réaction thermique lente entre une substance organique gazeuse et l'oxygène : oxydation, dégradation oxydante, pyrolyse induite, polymérisation et copolymérisation 605
Niclause (M.). — Voir *Boyer (A.)* 337-345-354
Niclause (M.). — Voir *Duval (X.)* 51
Nief (G.). — Fuite moléculaire pour spectromètre de masse 49
Nief (G.). — Voir *Lazard (B.)* 60
Nikitine (S.). — Sur le modèle métallique de la thionine et du bleu de méthylène. Essai d'une théorie quantique d'indicateurs colorés 175
Orsini (L.). — Voir *Allirot (R.)* 422
Owen (B. B.). — Les mobilités limites de quelques ions simples en fonction de la température. — Coll. Electrol. .... C 72
Pacault (A.), Vankerckhoven (A.), Hoarau (J.) et Joussot-Dubien (J.). — Appareil pour la mesure des susceptibilités magnétiques. Pendule de translation du type WEISS-FOEX-FORRER 472
Pacault (A.). — Etude des dispersions diamagnétiques 585
Pacault (A.). — Voir *Bergmann (E. D.)* 474
Pâris (R. A.). — Voir *Terra (P.)* 408
Parsons (R.). — The significance of dual mechanisms in hydrogen overpotential .... C 82
Pernoux (E.). — Voir *Bernard (R.)* 147
Pinchas (S.). — Voir *Bergmann (E. D.)* 538
Piontelli (R.). — Aspects de la théorie des processus d'électrode avec transition d'électrons .... C 53
Piontelli (R.). — Phénomènes de polarisation des métaux et structure des solutions. — Coll. Electrol. .... C 105
Pontis (Mlle J.). — Voir *Berthier (G.)* 367
Pontis (Mlle J.). — Voir *Pullman (B.)* 20
Pouchat (Mlle M.). — Voir *Rousset (A.)* .... C 49
Pouradier (J.) et Venet (Mlle A. M.). — Contribution à l'étude de la structure des gélatines. IV. Comparaison de gélatines d'origines diverses 85
Pouradier (J.) et Venet (Mlle A. M.). — Contribution à l'étude de la structure des gélatines. V. Dégradation de la gélatine en solution isoélectrique 238
Prigogine (I.) et Saraga (L.). — Sur la tension superficielle et le modèle cellulaire de l'état liquide 399
Prigogine (I.). — Thermodynamique de la matière dans un champ électromagnétique. — Coll. Electrol. .... C 79
Pucheault (J.), Lefort (M.) et Haïssinsky (M.). — Réactions radiochimiques dans les réacteurs nucléaires. I. Formation d'eau oxygénée par irradiation de solutions boriques 286
Pucheault (J.). — Voir *Haïssinsky (M.)* 294
Pullman (Mme A.). — Voir *Bergmann (E. D.)* 474
Pullman (Mme A.). — Voir *Pullman (B.)* 20-24
Pullman (B.), Pullman (Mme A.), Berthier (G.) et Pontis (Mlle J.). — Les pléiadiènes 20
Pullman (B.), Pullman (Mme A.), Bergmann (E. D.), Berthier (G.), Fischer (E.), Hirshberg (Y.) et Pontis (Mlle J.) — Les dibenzopentalènes 24
Pullman (B.). — Voir *Bergmann (E. D.)* 474
Pullman (B.). — Voir *Berthier (G.)* 367-641

Quesney (M.). — Voir *Haïssinsky (M.)* 302
Ramaiah (A.). — Un mécanisme de sorption pour expliquer l'influence du vieillissement sur l'effet Joshi négatif 327
Régnier (J.). — Voir *Barriol (J.)* 213
Renaud (Mme L.) et Renaud (P.). — Application des ultrasons à la saponification par émulsion de quelques esters 644
Renaud (P.). — Voir *Renaud (Mme L.)* 644
Robin (S.). — Etude de la perturbation des raies spectrales par la pression jusqu'à 1.200 kg/cm² 1
Roth (E.). — Voir *Lazard (B.)* 60
Rousset (A.), Lochet (R.) et Pouchat (Mlle M.). — La diffusion moléculaire de la lumière dans les solutions étendues d'électrolytes forts (ions isotropes). — Coll. Electrol. .... C 49
Roux (M.). — Voir *Chalvet (O.)* 262
Saito (E.). — Voir *Kirrmann (A.)* .... C 154
Sancelme (A.). — Sur la réduction cathodique en phase aqueuse de composés minéraux solides insolubles. — Coll. Electrol. C 117
Sandorfy (C.). — Voir *Chalvet (O.)* 262
Saraga (L.). — Voir *Prigogine (I.)* 399
Sarraf (M.). — Voir *May (S.)* 64
Sastri (M. V. C.). — Voir *Ghosh (J. C.)* 500
Schottey (J.). — Voir *May (S.)* 64
Simonetta (M.). — Mécanique quantique des molécules d'éthylène, butadiène, benzène, pyridine, pyrazine, pyrrole et furane par la méthode des orbitales de valence, tenant compte des structures ioniques 68
Souchay (P.) et Ser (S.). — Polarographie des oximes .... C 172
Souchay (P.) et Tatibouet (F.). — Polarographie de l'acide rhodizonique et substances voisines. — Coll. Electrol. .... C 108
Sutra (G.). — Sur la surtension d'hydrogène .... C 56
Talat-Erben. — Sur une interprétation théorique et sur les conditions de validité de la règle empirique de Bredig selon laquelle les ions organiques isomères ont des mobilités égales 126
Talat-Erben. — Remarques sur la théorie cinétique proposée par M. Darmois et Mlle Sutra pour expliquer la valeur observée du rapport des mobilités des ions H^+ et D^+ électrolytiques 273
Tatibouet (F.). — Voir *Souchay (P.)* .... C 108
Teichner (S.). — Voir *Bernard (R.)* 147
Terra (P.) et Pâris (R. A.). — Sur les propriétés physiques des mélanges sulfure de carbone-acétone. I. Viscosité 408
Thirsk (H. R.) et Wynne-Jones (W. F. K.). — Electron transfer reactions at lead electrodes .... C 131
Thomaes (G.). — Sur les forces de dispersion entre molécules polyatomiques globulaires 323
Timmermans (J.). — Le diagnostic des antipodes correspondants 162
Tonnelat (J.). — Voir *Guinand (Mlle S.)* 481
Trautmann (Mlle S.) et Ambard (L.). — Ultra-filtration et électrostriction 220
Urbain (G.). — Mesures de viscosité de laitiers synthétiques riches en oxyde ferreux. I. 308
Urbain (G.). — Mesures de visosité de laitiers synthétiques riches en oxyde ferreux. II. 316
Urmanczy (A.). — Voir *Antonoff (G.)* 82
Valensi (G.). — Sur une définition thermodynamique des coefficients d'activité ioniques rapportés à un électrolyte de référence. — Coll. Electrol. .... C 84
Valensi (G.). — Voir *Maronny (G.)* .... C 91
Valéro (Mlle S.). — Voir *Nguyen Quang Trinh* 331
Vandoni (R.) et Laudy (Mme M.). — Mesure des tensions de vapeur partielles des mélanges $NO_3H\text{-}H_2O$ à 20° C et vérification de l'équation de Margules-Duhem. I. Mesure des tensions de vapeur partielles des mélanges $NO_3H\text{-}H_2O$ à 20° C 99
Vankerckhoven (A.). — Voir *Pacault (A.)* 470
Van Rysselberghe (P.). — Thermodynamique et cinétique électrochimiques de la surtension d'hydrogène .... C 47
Venet (Mlle A. M.). — Voir *Pouradier (J.)* 85-238
Vermeil (Mme C.), Cottin (M.) et Haïssinsky (M.). — Effet des hydrocarbures sur l'oxydation radiochimique du sulfate ferreux 437
Viallard (R.). — Voir *Grenon (M.)* 623
Vobaure (A.). — Voir *May (S.)* 64
Vroelant (C.). — Sur le calcul approximatif des intégrales moléculaires en mécanique quantique 141
Vroelant (C.). — Voir *Chalvet (O.)* 262
Vroelant (C.). — Voir *Daudel (R.)* 546
Watson (R. G. H.). — Voir *Bockris (J. O'M.)* .... C 70
Wurmser (R.). — Voir *Filitti-Wurmser (Mme S.)* 551
Wynne-Jones (W. F. K.). — Voir *Beck (W. H.)* .... C 97
Wynne-Jones (W. F. K.). — Voir *Thirsk (H. R.)* .... C 131
Yakimac (A.). — Voir *Antonoff (G.)* 82
Yvan (P.). — Forme analytique de la relation barrière de potentiel-valence libre 457
Zimring (L. J.). — Voir *Klevens (H. B.)* 377

Le Gérant : M. CHATELET.

Imprimerie Jacques et Demontrond, Besançon, France. — 12-1952.
Dépôt légal 4ᵉ trimestre 1952. — N° 5352.